This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

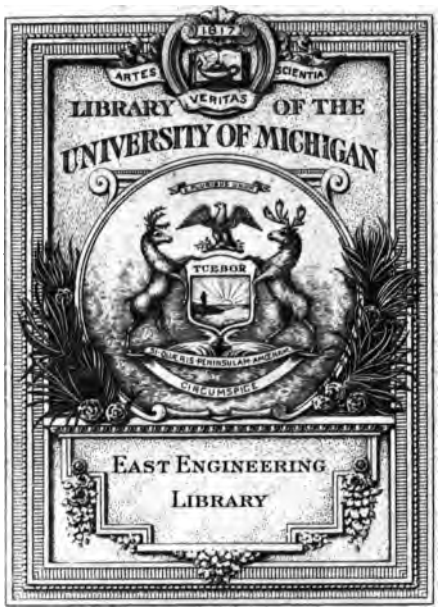
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

A 760,006


ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR
EAST ENGINEERING
LIBRARY

DIE

HETEROGENEN GLEICHGEWICHTE

VOM STANDPUNKTE DER

PHASENLEHRE

ZWEITES HEFT

SYSTEME AUS ZWEI KOMPONENTEN

ERSTER TEIL

DIE

HETEROGENEN GLEICHGEWICHTE

VOM STANDPUNKTE DER

PHASENLEHRE

VON

DR. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM
PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT AMSTERDAM

ZWEITES HEFT

SYSTEME AUS ZWEI KOMPONENTEN

ERSTER TEIL

MIT 149 EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN UND
ZWEI TAFELN

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1904

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

HALTSVERZEICHNIS DES ZWEITEN HEFTES.

Zweites Buch.

Systeme aus zwei Komponenten.

Seite

Einteilung 1
Gleichgewicht zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase 4
I. Allgemeines 4
II. Gleichgewichte bei konstanter Temperatur 8
1. Die Flüssigkeitskurve 8
2. Die Gaskurve 11
3. Satz von Konowalow 14
4. Verhalten der Phasen bei Druckänderung 15
5. Methoden zur Bestimmung der Kurven 19
6. Geradlinige Flüssigkeitskurven 21
7. Beziehungen von Duhem-Margules und van der Waals 24
8. Positive Flüssigkeitskurven 26
9. Kurven mit einem Maximum 33
10. Negative Flüssigkeitskurven 40
11. Kurven mit einem Minimum 42
12. Kompliziertere Formen der Kurven 48
13. Beziehungen der p, x-Kurven zum Chemismus in Dampf und Flüssigkeit 49
III. Gleichgewichte bei konstantem Druck 57
1. Ableitung der t, x-Kurven 57
2. Steigende Siedepunktskurven 62
3. Siedepunktskurven mit einem Minimum 69
4. Siedepunktskurven mit einem Maximum 74
5. Ergebnisse der Theorie der verdünnten Lösungen 78
IV. Die p, t, x-Fläche 79
1. Ableitung der Fläche 79
2. Schnitte für x-konstant 81
3. Umwandlungen bei konstantem Volumen 83
4. Flächen einfacher Gestalt 87
5. Flächen mit einer Maximumkurve 89

S

6. Die Maximumkurve . . . . . .
7. Flächen mit einer Minimumkurve . . . . . .
8. Ableitung der p, x- und der t, x-Kurven aus den p, t-Kurven und ihre Gestalt in der kritischen Gegend . . . . . .

§ 3. Räumliche Darstellung der Existenzgebiete der Phasen und ihrer Komplexe, wenn neben Flüssigkeit und Dampf noch die beiden festen Komponenten als feste Phasen auftreten . . . .
I. Allgemeines . . . . . .
II. Die Gleichgewichte für fest, flüssig und Dampf 1
1. A ist die Komponente, welche im festen Zustande auftritt . . . . . .
2. B ist die feste Komponente . . . . . .
III. Die Gleichgewichte für fest + Dampf, fest + fest + Dampf und fest + fest + flüssig + Dampf . . . .
1. Die divarianten Gleichgewichte fest + Dampf . 1
2. Das nonvariante Gleichgewicht fest A + fest + B + flüssig + Dampf 1
3. Das monovariante Gleichgewicht fest A + fest B + Dampf . . . . . .
4. Änderung des Partialdruckes einer festen Phase durch ein beigemischtes Gas . . . . . .
IV. Die Gleichgewichte für fest + flüssig, fest + fest + flüssig und fest + fest 1
1. Die divarianten Gleichgewichte für fest + flüssig 1
2. Das monovariante Gleichgewicht für fest A + fest B + flüssig 1
3. Das divariante Gleichgewicht der zwei festen Phasen 1
V. Generalübersicht der Raumfigur, ihrer Projektionen und der Umwandlungen in denselben 1
1. Übersicht der Raumfigur 1
2. Projektionen der Raumfigur 1
3. Umwandlungen bei konstanter Temperatur . . . 1
4. Umwandlungen bei konstantem Druck 1
5. Umwandlungen bei konstantem Volumen 1

§ 4. Die Komplexe aus festen und flüssigen Phasen, worin nur die beiden Komponenten als feste Phasen auftreten 1
I. Die Gleichgewichte einer Komponente mit Flüssigkeit bei konstantem Druck 1
1. Ihre Lage in der Raumfigur 1
2. Graduelle Erstarrung, wenn sich die eine Komponente fest ausscheidet 1
II. Gleichgewichte zweier fester Komponenten mit oder ohne Flüssigkeit 1
1. Die totale Erstarrung im eutektischen Punkte . 1
2. Das Eutektikum als Konglomerat und als Strukturbestandteil 1

Seite

3. Die erstarrten Gemische unterhalb der eutektischen Temperatur 165
4. Die Schmelzung der Mischungen 166

III. Methoden zur Bestimmung der Erstarrungskurven und der Natur der festen Phasen 168
1. Thermische Methode 168
a) Abkühlungsversuche 168
b) Krystallisationsgeschwindigkeit 171
c) Erwärmungsversuche 175
2. Methode der Löslichkeitsbestimmung 177
a) Begriff der Löslichkeitskurve 177
b) Bestimmung der Löslichkeit 178
c) Einfluſs der Krystallgröſse 179
d) Einfluſs der Krystallflächen 181
3. Dilatometrische Methode 182
4. Methoden zur Bestimmung der Natur der festen Phasen 182
a) Isolierung aus der Lösung 183
b) Mikrographische Methode 184
c) Leitungsvermögen 186
d) Elektromotorische Kraft 189
e) Bildungswärme 195
f) Andere Methoden 195

IV. Beispiele 196
1. Elemente 196
a) Metalle 196
b) Resultate 200
c) Unterschied von Mischkrystallen 204
d) Saigerung (Liquation) 208
e) Metalloide 212
f) Metalle und Metalloide 214
2. Salze und Wasser 214
a) Eiskurve und Salzkurve 214
b) Kryohydratischer Punkt 217
c) Allgemeine Lage der Kurven 222
d) Einfluſs des Siedepunktes 224
e) Einfluſs der kritischen Temperatur 226
3. Systeme aus einem Salz und anderen Nichtleitern 226
4. Systeme aus zwei Salzen 230
a) Übersicht der studierten Systeme 230
b) Resultate 235
c) Anwendungen 240
d) Erstarrung der Eruptivgesteine 240
5. Systeme aus zwei Nichtleitern 247
a) Anorganische Stoffe 247
b) Anorganische und organische Stoffe . . . 248
c) Organische Stoffe 252
d) Isomere Körper 261

§

V. Theoretisches über die Schmelzkurven . . . . . .
1. Formeln für Teilstücke der Schmelzkurven . . .
2. Formeln für die ganze Schmelzkurve . . . . . :
3. Gestalt der idealen Schmelzkurve . . . . . :
a) Ableitung derselben aus der Formel . . . :
b) Bestätigung an den Beispielen . . . . . :
4. Ursachen der Abweichungen . . . . . :
a) Änderung in der Lösungswärme . . . . . :
b) Ableitung der differentiellen Lösungswärme :
c) Änderung der Gestalt der Schmelzkurve durch die Änderung der Lösungswärme . :
d) Bestätigungen . . . . . :
e) Einfluſs veränderter Annahmen über den Molekularzustand der gelösten Komponenten :
f) Änderung im Molekularzustande bei Änderung der Konzentration und der Temperatur :
5. Löslichkeitsverhältnisse verschiedener Stoffe . . . :
a) Allgemeines . . . . . :
b) Ableitung des Löslichkeitsverhältnisses bei konstanter Temperatur . . . . . :
c) Möglicher Schnittpunkt der Kurven . . . :
d) Änderung des Löslichkeitsverhältnisses mit der Temperatur . . . . . :
e) Vergleich mit den Versuchsergebnissen . . :
f) Verhältnis der Sättigungstemperaturen bei gleicher Konzentration . . . . . :

§ 5. Phasenkomplexe mit einer oder zwei festen Phasen bei wechselnden Drucken . . . . . :
I. Die Reihenfolge der t, x-Schnitte in der Raumfigur . . :
1. Einleitung . . . . . :
2. Hauptbedingungen für die Lage der Schnitte . . :
3. Bedeutung des Maximums der Tripelkurve FMB :
4. Die charakteristischen t, x-Schnitte . . . . . :
II. Die Umwandlungen in den Komplexen festes A + festes B + Dampf und festes A + Lösung + Dampf . . . :
1. Die Umwandlung bei t_1 . . . . . :
2. Die Umwandlung bei t_2 . . . . . :
a) Natur derselben . . . . . :
b) Gemische mit fester Kohlensäure . . . . . :
c) Lösungen mit Eis . . . . . :
d) Lösungen mit Kampher . . . . . :
III. Umwandlungen im Komplex: festes B + Lösung + Dampf :
1. Die Umwandlung bei t_4 . . . . . :
a) Vorkommen derselben . . . . . :
b) Art der Umwandlung . . . . . :
2. Die Umwandlung bei t_5 . . . . . :
a) Art der Umwandlung . . . . . :

Seite

b) Gleichzeitiges Vorkommen der Umwandlungen bei t_4 und t_5 351
c) Retrograde Erscheinungen 353
d) Anwendung auf andere Probleme 355
3. Umwandlungen bei konstantem Volumen 359
a) v, x-Diagramm bei konstanter Temperatur 359
b) Änderung der Lage des Dreiphasendreieckes mit der Temperatur 361
IV. Umwandlungen in der kritischen Gegend 368
1. Kritische Erscheinungen treten nur an ungesättigten Lösungen auf 369
a) Kritische Temperaturen bei Lösungen schwer flüchtiger Stoffe 369
b) Gestalt der p, x-Schnitte der Raumfigur . 371
c) Besonderheiten der kritischen Erscheinungen 373
d) Löslichkeit oberhalb der kritischen Temperatur 376
2. Kritische Erscheinungen treten auch an gesättigten Lösungen auf 378
a) Bedingungen und Erscheinungen 378
b) Vorkommen dieses Typus 382
c) p, x-Diagramm 384
d) Andere Schnitte und Projektionen der Raumfigur 388
e) Retrograde Erscheinungen 390
f) Umwandlungen bei konstantem Volumen . 392
V. Gleichgewichte einer festen Komponente mit Lösung bei höheren Drucken 394
1. Die unterschiedenen Schnitte der Lösungsflächen 394
a) Die t, x-Kurven 394
b) Die p, t-Kurven 395
c) Die p, x-Kurven 396
2. Die Gestalt der p, x-Kurven in ihrer Beziehung zu den Volumänderungen beim Lösen fester Stoffe 398
a) Ideale Lösungen 398
b) Volumänderung bei der Bildung nicht-idealer Lösungen 400
c) Differentielle Volumänderung 405
d) Gestalt der p, x-Kurven 406
3. Beispiele und Anwendungen 407
a) Beispiele 407
b) Anwendungen in der Geologie 409
VI. Gleichgewicht der beiden festen Komponenten mit Lösung bei höheren Drucken 411
1. Anfang und Charakter der eutektischen Kurve . 411
a) Anfangspunkt 411
b) Charakter der Kurve 413

Seite

2. Die Temperaturänderung auf der eutektischen Kurve 414
a) Das Zeichen der Umwandlungswärme . . 414
b) Die Volumänderung beim Zusammenschmelzen 416
c) Richtung der eutektischen Kurve 418
d) Beispiele 421
3. Die Konzentrationsänderung auf der eutektischen Kurve 423
a) Ableitung 423
b) Lage der p, t-Kurven 426
c) Bedeutung für die Geologie 427

§ 6. Phasenkomplexe in binären Systemen, worin die Komponenten Polymorphie aufweisen 432
I. Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen im Falle der Enantiotropie 432
1. Die Umwandlungen finden nur in den festen Komplexen statt 432
2. Die Umwandlungen finden neben Lösung statt . 434
a) Schema der Umwandlung und Erstarrung 434
b) Knicke in den Lösungskurven 438
c) Richtungsunterschied der Kurven 440
II. Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen im Falle der Monotropie 444
1. Schema derselben 444
2. Beispiele 446
3. Beziehungen zwischen den Lösungskurven . . . 447
III. Andere Phasengleichgewichte bei polymorphen Stoffen 450

Berichtigungen und Ergänzungen 453

Zweites Buch.

Systeme aus zwei Komponenten.

---

§. 1. Einteilung.

Die Mannigfaltigkeit der heterogenen Gleichgewichte in Systemen aus zwei Komponenten ist um vieles gröfser als diejenige der Systeme aus einer Komponente. Die Zahl der Dampfphasen ist wieder eins, weil alle Gase miteinander mischbar sind. Die Erfahrung lehrt aber, dafs viele Flüssigkeitspaare nicht in allen Verhältnissen mischbar sind; daher können zwei flüssige Phasen nebeneinander auftreten. Nach Lehfeldt und van der Waals [1]) scheint unvollständige Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten nur bekannt bei Körpern, deren jedenfalls einer anomal ist, d. h. Unterschiede in der Molekulargröfse zwischen dem gasförmigen und dem flüssigen Zustande aufweist. Ob die Möglichkeit der Koexistenz einer noch gröfseren Anzahl flüssiger Phasen aus zwei Komponenten vorliegt, ist nicht mit Bestimmtheit zu sagen, weil experimentell ein solcher Fall noch niemals aufgefunden und die van der Waalssche Molekulartheorie noch nicht weit genug entwickelt ist, um alle besonderen Fälle, die bei Mischungen anomaler Körper eintreten können, zu umfassen. Aus dem Umstande aber, dafs bei einem einzigen anomalen Körper sich bis jetzt niemals eine zweite flüssige Phase hat beobachten lassen [2]),

[1]) Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, von J. D. van der Waals. 2. Teil. Binäre Gemische. Leipzig, Barth, 1900, S. 176. — [2]) Erstes Heft, S. 46.

schliefse ich als wahrscheinlich, dafs in Systemen zweier I nenten diese Zahl auf zwei beschränkt bleibt u. s. w.

In festem Zustande kann dagegen eine sehr grofse Phasen auftreten. Zuerst haben wir die beiden Kompo jede vielleicht in mehreren Modifikationen. Daneben sir oder mehrere feste Verbindungen möglich, bei denen wie Möglichkeit der Polymorphie vorliegt. Und schliefslich hal die festen Gemische, die auch wieder mit den verschi Formen der beiden Komponenten korrespondieren können. festen Phasen miteinander koexistieren können, ist im allge nicht vorauszusagen. Doch wird sich im folgenden zeige sogar eine Koexistenz von vier festen Phasen möglich ist. ist auch die gröfste Zahl erreicht, welche im gegenseitigen gewicht bestehen kann. Denn nach der Phasenregel[1]) is Zahl (r) in einem System aus n Komponenten:

$$r = n + 2,$$

also für

$$n = 2, \quad r = 4.$$

Wir kommen somit zu folgenden möglichen Phas pierungen:

Art des Systems	Phasenkomplexe
Nonvariant $r = n + 2 = 4$	$S_1S_2S_3S_4$ $S_1S_2S_3L$ $S_1S_2S_3G$ $S_1S_2L_1L_2$ SL_1L_2G
Monovariant $r = n + 1 = 3$	$S_1S_2S_3$ S_1S_2L S_1S_2G SLG L_1L_2G
Divariant $r = n = 2$	S_1S_2 SL SG L_1L_2 L

Es sei daran erinnert[2]), dafs die nonvarianten Systeme einzigen Freiheitsgrad mehr haben, also in allen Hinsicht kommen bestimmt sind. Sie bestehen also nur bei einer Temperatur und einem einzigen Druck, die in graphisch stellung durch einen Punkt — Quadrupelpunkt — da werden.

[1]) Erstes Heft, S. 25. — [2]) Ibid., S. 27 u. f.

Die monovarianten Systeme haben einen Freiheitsgrad, sie werden also durch eine p, t-Kurve dargestellt, während für jede Phase mit variabler Zusammensetzung — Dampf, flüssige und feste Lösungen — daneben eine p, c- oder t, c-Kurve gehört, um die Änderungen in der Konzentration bei Verschiebung von p oder t anzugeben.

Die divarianten Systeme haben zwei Freiheitsgrade. Temperatur und Druck können unabhängig geändert werden, und damit geht eine zweideutige Änderung der Zusammensetzung der variabelen Phasen Hand in Hand.

Vergleicht man die Tabelle der Phasengruppierungen mit derjenigen für die Systeme aus einer Komponente [1]), so sieht man, dafs die divarianten Komplexe der jetzigen Tabelle mit den monovarianten Komplexen der vorigen Tabelle übereinstimmen, während als neue Gruppe $L_1 L_2$ dazugekommen ist. Ebenso stimmen die monovarianten Komplexe mit den nonvarianten aus einer Komponente, enthalten aufserdem die neuen Gruppen: $SL_1 L_2$ und $L_1 L_2 G$. Die nonvarianten Gruppen sind alle neu.

Die Zahl der Komplexe ist also beim Übergang von Systemen aus einer Komponente zu denjenigen zweier Komponenten von 8 bis 17 gestiegen, während diese Zahl noch viel gröfser wird, wenn man die verschiedenen Arten der festen Phasen in Betracht zieht.

Daher ist es für die Übersichtlichkeit des Zusammenhanges aller dieser Komplexe von grofser Bedeutung, in welcher Reihenfolge sie erörtert werden. Ich habe es am zweckmäfsigsten gefunden, dabei zuerst den Fall zu behandeln, bei dem es nur eine flüssige Phase giebt, und als Ausgangspunkt die Behandlung der divarianten Gleichgewichte zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase gewählt. Daraus läfst sich am leichtesten eine graphische Raumdarstellung entwickeln, wobei die nonvarianten, mono- und divarianten Systeme übersichtlich zusammengefafst werden können, zuerst für den einfachsten Fall, dafs als feste Phasen nur die beiden Komponenten auftreten.

[1]) Erstes Heft, S. 47.

Es schliefst sich daran die Besprechung der Gleichgewic zwischen einer flüssigen und einer oder zwei festen Phasen, erst für den Fall, dafs als solche nur die Komponenten auftret danach auch für den Fall, dafs chemische Verbindungen stehen.

Hieran knüpft sich die Behandlung der Systeme, die ne einer oder mehreren festen Phasen auch eine Gasphase enthalt wodurch sich die Gelegenheit bietet, die räumliche Darstellu auszudehnen auf den Fall, dafs die festen Phasen chemis Verbindungen sind.

Danach werden die verschiedenen Systeme besprochen, als feste Phasen auch Mischkrystalle auftreten, entweder all oder auch neben Verbindungen.

Schliefslich kommen die Veränderungen zur Sprache, wel in den Gleichgewichtserscheinungen der zuvor behandelten steme und in ihrem Zusammenhange anzubringen sind, we sich die Möglichkeit der Bildung einer zweiten Flüssigkeitsph bietet.

Nachdem so die verschiedenen Systeme zweier Komponen abgehandelt sind, wird im letzten Hauptabschnitt die Frage n dem Zusammenhange der Systeme aus einer und aus zwei Kom nenten erörtert, an der Hand der vorhandenen Beobachtun solcher Systeme die, je nach der Temperatur oder nach der Z dauer, entweder als aus einer oder aus zwei Komponenten bildet, betrachtet werden können.

§. 2. Gleichgewicht zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase.

I. Allgemeines.

Die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen einer flüssigen u einer gasförmigen Phase in Systemen aus zwei Komponen bieten ein sehr umfassendes Problem. Dies erhellt sofort, we man bedenkt, dafs es in seiner Allgemeinheit alle Erscheinun umfafst, die auftreten können, wenn zwei Substanzen sowohl flüssiger als in gasförmiger Mischung zusammentreten. Da

können die Eigenschaften der beiden Komponenten die gröfstmögliche Verschiedenheit sowie die gröfstmögliche Übereinstimmung aufweisen. Eine oder beide können im freien Zustande bei den Versuchsumständen fest, flüssig oder gasförmig sein. Ihre Flüchtigkeit kann sehr verschieden oder völlig gleich sein, wie bei zwei optischen Antipoden. Sie können beide normale Substanzen sein, die im flüssigen Zustande dieselbe Molekulargröfse beibehalten, welche sie im Gaszustande besitzen, oder sie können, sei es in der flüssigen wie auch in der gasförmigen Phase, Association oder chemische Bindung zeigen, oder auch im flüssigen Zustande ionisiert sein. Dabei ist das Problem nicht gelöst, bevor die Gesetze der Gleichgewichte bis zu den kritischen Temperaturen bekannt sind, in deren Nähe sogar in den einfachsten Fällen die Gasphase nicht mehr wie ein Gemisch vollkommener Gase zu betrachten ist.

Dieses umfassende Problem ist nun bei weitem nicht vollständig gelöst, es giebt nur zwei Versuche zur partiellen Lösung. Der eine ist die Theorie der verdünnten Lösungen von van 't Hoff, welche mehrere experimentell gefundene Gesetze zu verknüpfen und thermodynamisch zu begründen gewufst hat, für den Fall, dafs: 1. die Gasphase sich verhält wie ein Gemisch idealer Gase, also bei niedrigen Drucken; 2. die flüssige Phase eine verdünnte Lösung ist, also einen kleinen Gehalt der einen oder der anderen Komponente enthält. Ursprünglich entwickelt für den Fall, dafs beide normale Substanzen sind, haben sich später speciell durch Nernst und Ostwald Erweiterungen anbringen lassen, falls chemische Bindung, Association oder Dissociation stattfinden, die hauptsächlich als Mittel, um über den Molekularzustand in der gemischten Lösung Aufschlufs zu bekommen, benutzt sind, jedoch immer nur für sehr verdünnte Lösungen Gültigkeit haben. Ich setze im folgenden die Theorie der verdünnten Lösungen als bekannt voraus.

Den zweiten Versuch bildet die Molekulartheorie der binären Gemische von van der Waals[1]). Diese Theorie schliefst sich

[1]) Arch. Néerland. 24, 1 bis 56 (1890). Daraus übersetzt in Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 133 und mit den späteren Entwickelungen zusammen-

eng an die Molekulartheorie eines einheitlichen Stoffes vom sell Autor an. Bekanntlich hat er durch die Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad .$$

sowohl den flüssigen als den gasförmigen Zustand eines einh lichen Stoffes darzustellen gewufst, worin die Konstante a der Anziehung und b von der Ausdehnung der Molekeln herrül Die Molekulartheorie einer Mischung zweier Komponenten flüssigen und gasförmigen Zustande verlangt gleichfalls in ers Linie die Kenntnis der Beziehung zwischen Druck, Volum, Tem ratur und dem Mischungsverhältnis x der Komponenten. v der Waals hat nun mit Hilfe von Betrachtungen über wegung, Dimension und Anziehung der Molekeln auch für Gemische eine ähnliche Formel wie (1) abgeleitet, worin aber Konstante a ersetzt ist durch die Gröfse a_x, deren Wert abhä von der Anziehungskonstante a_1 der ersten, a_2 der zweiten Kc ponente, a_{12} der gegenseitigen Anziehung und von x. Ähnlich weise wird b durch b_x ersetzt. Diese Beziehung gilt jedoch eine homogene Phase.

Daneben ist also die Kenntnis der Bedingungen nötig, wel den stabilen oder labilen Zustand dieser homogenen Phase, u dadurch die Koexistenz verschiedener Phasen bestimmen. Di hat van der Waals mit Hilfe einer der Gibbsschen Fu tionen[1]) abgeleitet und dazu als Kriterium eines stabilen Glei gewichts die Bedingung benutzt, dafs die freie Energie ein Mi mum sein mufs. Zur Berechnung der freien Energie als Funkt von v und x benutzt er seine Zustandsgleichung für binäre (mische.

Die Theorie von van der Waals umfafst also das samte Verhalten einer binären Mischung bei allen Mischun verhältnissen der Komponenten, bei kleinen und bei grofs Drucken und bei allen Temperaturen, also auch bis zur kr

---

gefafst in: Die Kontinuität, 2. Teil, 1900. Siehe auch: Rapports du Cong International de Physique de 1900, article: Statique des fluides. — [1]) Er Heft, S. 22.

schen, und drückt schliefslich alle Eigenschaften in den specifischen Konstanten von Attraktion und Dimension der Molekeln und ihrer Wechselwirkung aus, also in Gröfsen, die eine bestimmte physikalische Bedeutung haben. Hierin liegt neben ihrer grofsen Allgemeinheit ihre grofse Bedeutung.

Angesichts der grofsen Verschiedenheit der Eigenschaften der Komponenten, die in der Mischung eintreten können, fehlt noch viel daran, dafs auch mit Hilfe dieser Theorie alle besonderen Fälle bereits hätten beleuchtet werden können. In wie weitem Umfang sie aber die Eigentümlichkeiten der bereits untersuchten Gemische hat erklären können, geht aus der genannten Publikation hervor. Speciell hat sie die verwickelten Erscheinungen, welche sich in der Nähe der kritischen Temperaturen der Gemische zeigen, sowohl in qualitativer als quantitativer Hinsicht vorhersehen und bestätigen können.

Bis jetzt hat sie sich nur mit solchen Mischungen beschäftigt, in denen als Komponenten normale Stoffe auftreten. Ob es möglich sein wird, die Theorie auch auf anomale Gemische, worin Association, Dissociation und chemische Bindung auftreten, derart auszudehnen, dafs sie auch die viel komplizierteren Erscheinungen derselben in ihrem ganzen Umfang erklären wird, mufs die Zukunft lehren. Anfänge dafür finden sich bereits.

Ich habe hier die Bedeutung der Theorie von van der Waals hervorgehoben, weil sie am besten die Vielseitigkeit der Probleme beim Gleichgewicht zwischen einer flüssigen und gasförmigen Phase übersehen läfst und darum gröfsere Beachtung von seiten der Chemiker verdient. Bis jetzt ist sie wegen ihrer mathematischen Form wohl meist nur von seiten der Physiker gewürdigt, und man hat die Erscheinungen, die sie umfafst, auch meist zur Physik gerechnet.

Weil sich aber alle anderen Gleichgewichte in Systemen aus zwei Komponenten am zweckmäfsigsten an diejenigen zwischen Flüssigkeit und Dampf anknüpfen lassen, ist eine allgemeine Bekanntheit mit ihren Resultaten unentbehrlich. Doch wollen wir

[1]) Die Kontinuität, S. 175 bis 192, und Rapport, S. 28 bis 32.

eine eingehende Behandlung der Theorie selbst unterlassen, weil s Schwierigkeiten bietet, die die meisten Chemiker abschrecken würde Dasselbe muſs auch noch von der Behandlungsweise von Duhe gesagt werden, der in einer Reihe theoretischer Abhandlungen die Gleichgewichtsbedingungen zwischen Flüssigkeit und Dampf u abhängig von van der Waals behandelt hat und vielfach zu de selben Resultaten gelangt ist. Dabei hat er die Funktion Z vo Gibbs[2]) benutzt, um die Gleichgewichtsbedingungen rein therm dynamisch abzuleiten; kann aber, weil er keine Zustandsgleichun für eine Mischung einführt, nicht so weit quantitativ in die b sonderen Eigentümlichkeiten der Systeme eindringen, wie va der Waals. Glücklicherweise lassen sich aber die einfachere und mehr qualitativen Resultate, welche wir hauptsächlich b nutzen wollen, meistens auch auf sehr einfachem Wege ableite Wo dieser Weg ungenügend ist, werden wir die strengeren R sultate von van der Waals anführen.

II. Gleichgewichte bei konstanter Temperatur.

1. Die Flüssigkeitskurve.

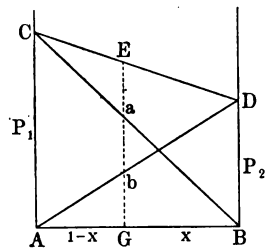
Eine flüssige und eine gasförmige Phase aus zwei Komp nenten bilden ein divariantes System. Wählen wir eine b stimmte Temperatur, so bleibt noch eine Freiheit übrig und dah kann der Druck noch wechseln. Während also bei einem ei heitlichen Stoffe bei bestimmter Temperatur Flüssigkeit un Dampf nur bei einem einzigen Druck koexistieren können, sin jetzt mehrere Gleichgewichtsdrucke möglich; bekanntlich, weil e mehrere flüssige Gemische geben kann, die jedes ihren eigene Dampfdruck haben. Es muſs also eine Beziehung bestehen zw schen diesem Druck und der Zusammensetzung der flüssige Phase, aber ebenso zwischen diesem Druck und der Zusamme setzung der gasförmigen Phase.

Solange der Molekularzustand der Phasen nicht zu kompl ziert wird, empfiehlt es sich, die Zusammensetzung immer mol

[1]) Zusammengefaſst in seinem: Traité élém. de Mécanique chimiqu fondée sur la Thermodynamique. Tome IV, 1899. Paris, Hermann. - [2]) Erstes Heft, S. 22.

kular zu definieren. Nur erfordert die Notwendigkeit, alle Mischungsverhältnisse zu übersehen, dafs man die Konzentration der einen Komponente angiebt durch das Verhältnis ihrer Molekelzahl zu der Summe der Molekeln der beiden Komponenten. Für diese Summe können wir nach Belieben 1 oder 100 wählen. Im Anschlufs an van der Waals wählen wir, wenigstens für die jetzigen Betrachtungen, ersteres.

Fig. 1.



Wir nehmen deshalb als Abscisse AB die Einheit, und wenn wir jetzt eine Mischung betrachten aus x Mol. A und $1-x$ Mol. B, so wird ihre Zusammensetzung durch den Punkt G dargestellt, wenn $BG = x$ und $AG = 1 - x$ ist. Für $x = 0$ bekommen wir den Punkt B, der also die reine Komponente B darstellt, für $x = 1$ bekommen wir die Komponente A.

Errichten wir jetzt in A und B Ordinaten, deren Höhen AC und BD die Dampfdrucke der reinen Komponenten sind, so müssen die Dampfdrucke der Gemische, ebenso als Ordinaten, wie z. B. EG aufgetragen, Punkte E geben, die zusammen eine kontinuierliche Kurve mit den Endpunkten C und D bilden, weil wir im gasförmigen sowohl als im flüssigen Zustande eine kontinuierliche Mischungsreihe vorausgesetzt haben.

Die Frage ist also vor allem, welcher Verlauf der Kurve CED zukommt. Einen der einfachsten Fälle stellt Fig. 1 dar, wo sie als eine gerade Linie gezeichnet ist. Es ist leicht einzusehen, unter welchen Voraussetzungen diese Lage auftritt.

Alle Punkte von CED aufserhalb der Endpunkte stellen den Dampfdruck von Mischungen dar. Dieser Druck stammt also von den beiden Dämpfen und kann — solange das Dampfgemisch den Gesetzen der vollkommenen Gase entspricht — als die Summe der Partialdrucke aufgefafst werden, welche jedem derselben zukommen würden, wenn sie ganz allein den Raum erfüllten. Betrachten wir zuerst die Partialdrucke von A. Nach dem Raoultschen Gesetze wird bei geringem Zusatz von B der

Druck von A, $CA = P_1$, bis auf p_1 erniedrigt, wo $P_1 - p_1$ sich zu P_1 verhält wie die Zahl der Molekeln des gelösten Stoffes zur Gesamtzahl der Molekeln. Statt der Dampfdruckerniedrigung können wir auch den Partialdruck selbst betrachten, und dieser wird sich also zum Dampfdruck der reinen Flüssigkeit verhalten wie die Zahl ihrer Molekeln zur Gesamtzahl in der Mischung. In obiger Bezeichnungsweise ist dieses Verhältnis aber gleich x, der Konzentration von A. Deshalb haben wir:

$$\frac{p_1}{P_1} = x \quad \text{oder} \quad p_1 = x P_1.$$

Das Raoultsche Gesetz kann also auch so formuliert werden: der Partialdruck eines Lösungsmittels ist gleich dem Produkt seines Dampfdruckes mit seiner Konzentration in der Lösung. In der Fig. 1 sieht man, dafs, wenn $x = BG$ ist, $aG = x \times AC$ ist, wenn a auf der Gerade CB liegt. Die Partialdrucke von A müssen also für die Lösungen in der Nähe von A dargestellt werden durch eine Gerade, die die Richtung von CB hat.

Bliebe nun das Raoultsche Gesetz auch für alle übrigen Mischungen gültig, so würde diese Linie CB die ganze Reihe der Partialdrucke von A darstellen, und wenn dasselbe auch für die Komponente B zuträfe, würden seine Partialdrucke durch AD dargestellt werden.

In diesem sehr besonderen Falle würde nun auch der gesamte Dampfdruck durch die gerade Linie CED dargestellt werden. Denn man hat z. B. für die Mischung G den totalen Dampfdruck:

$$P = EG = aG + bG = xP_1 + (1-x)P_2 = P_2 + x(P_1 - P_2) \quad (2)$$

Wiewohl nun dieser einfache Fall ziemlich selten verwirklicht wird, schliefsen sich doch viele Beispiele mit einiger Annäherung an denselben an, und es lohnt sich daher, noch einige Folgerungen daraus abzuleiten, welche sehr geeignet sind, um den Einfluſs, welchen die Änderung der Einzeldrucke der Komponenten auf die Gleichgewichte hat, in grofsen Zügen klarzulegen.

2. Die Gaskurve.

Zuerst stellt sich die Frage nach der Zusammensetzung des ımpfes, der mit einer bestimmten Mischung im Gleichgewicht . Diese Frage ist lange zum Schaden der richtigen Einsicht die Erscheinungen vernachlässigt worden. Erst in der letzten it hat sie, speciell durch die van der Waalsschen Arbeiten, ihr Anerkennung gefunden.

Aus Fig. 1 ist sie leicht zu beantworten. Da wir den Fall raussetzten, daſs die Gasmischung die idealen Gaseigenschaften sitzt, ist bei konstanter Temperatur das Verhältnis der Zahlen r Molekeln der beiden Komponenten in der Gasphase einfach oportional den Partialdrucken.

Wenn wir daher fortan die Konzentrationen von A und B der Flüssigkeit durch x_1 und $1 - x_1$ und diejenige in der ısphase durch x_2 und $1 - x_2$ bezeichnen, so haben wir in Fig. 1:

$$\frac{x_2}{1 - x_2} = \frac{a\,G}{b\,G} = \frac{x_1 P_1}{(1 - x_1) P_2} = \frac{x_1}{(1 - x_1)} \times \frac{P_1}{P_2} \cdot \cdot \quad (3)$$

Wäre nun $P_1 = P_2$, so wäre

$$\frac{x_2}{1 - x_2} = \frac{x_1}{1 - x_1},$$

so auch $x_2 = x_1$, d. h. alle Mischungen hätten einen gesättigten ımpf von der nämlichen Zusammensetzung. In diesem Falle aber auch der Totaldampfdruck:

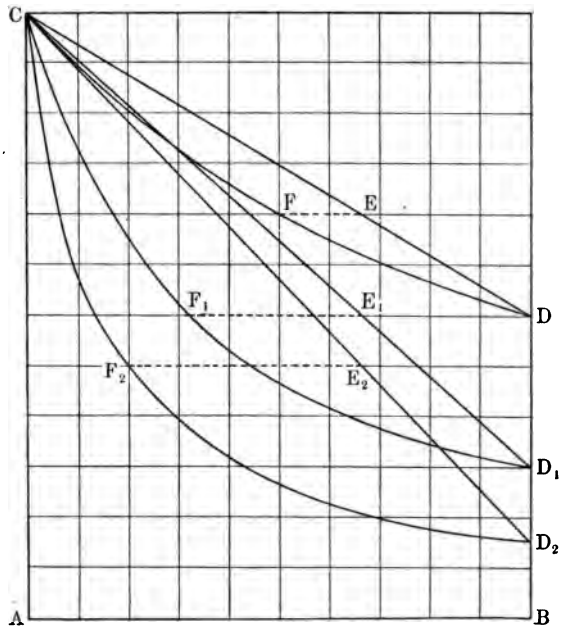
$$P = x_1 P_1 + (1 - x_1) P_2 = P_1 = P_2.$$

Die gerade Linie, welche die Dampfdrucke als Funktion der ısammensetzung der Flüssigkeit darstellt, wäre eine Horizontale d könnte zu gleicher Zeit die Dampfdrucke als Funktion der ısammensetzung der Gasphase darstellen.

Ist dagegen $P_1 > P_2$, so ist auch $x_2 > x_1$ und enthält also r Dampf, im Vergleich zu seiner koexistierenden Flüssigkeit, ıen Überschuſs an der Komponente mit dem gröſseren Dampfuck.

Wir können nun den Totaldampfdruck ebenso als Funktion der Zusammensetzung der Gasphase auftragen und bekommen dann die Gaskurve CFD Fig. 2, welche unterhalb der Geraden CED liegt. Die miteinander im Gleichgewicht stehenden Flüssigkeiten und Dämpfe sind diejenigen, die den gleichen Druck haben, also Punkte wie E und F, die auf gleicher Höhe liegen.

Fig. 2.



Falls $P_1 = P_2$ wäre, deckten also die Flüssigkeitskurve $p = f(x_1)$ und die Gaskurve $p = f(x_2)$ einander. Für die explicite Form der Beziehung $p = f(x_2)$ bekommt man aus Gleichungen (2) und (3):

$$P = \frac{P_1 P_2}{P_1(1-x_2) + P_2 x_2} \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

Die Kurve $p = f(x_2)$ hat also die Gestalt einer Hyperbel, wenn $p = f(x_1)$ eine Gerade ist. Sie ist also symmetrisch, aber nicht in Bezug auf die x-Achse. Hieraus folgt, dafs der gröfste Unterschied in der Zusammensetzung von koexistierender Flüssig-

ıit und Dampf nicht in der Mitte liegt, sondern etwas mehr ,ch der Seite der weniger flüchtigen Komponente B, was man ıcht in Fig. 2 sieht.

Aus (3) ersieht man weiter, dafs die Beziehung zwischen x_2 ıd x_1 und daher auch die Differenz $x_2 - x_1$ gänzlich bedingt rd durch das Verhältnis: $\frac{P_1}{P_2}$, so dafs bei geradliniger Flüssig- ıitskurve diese Differenzen identisch wären für alle Systeme, die ,sselbe Verhältnis $\frac{P_1}{P_2}$ aufweisen, unabhängig von den absoluten erten beider[1]). Je gröfser dieses Verhältnis wird, desto gröfser rd auch die Abweichung der Gaskurve von der Flüssigkeits- ırve. Folgende Tabelle giebt davon eine deutliche Übersicht:

	Werte für $100\,x_2$		
	$\frac{P_1}{P_2} = 2$	$\frac{P_1}{P_2} = 4$	$\frac{P_1}{P_2} = 8$
$100\,x_1 = 75$	86	92	96
50	66,7	80	90
40	57	73	84
30	46	63	77,5
25	40	60	73
20	33	50	66
10	16	31	47
5	9,5	17	30

Der Unterschied ist sehr deutlich sichtbar in Fig. 2, wo ED und CFD für das erste Verhältnis gelten, CE_1D_1 und F_1D_1 für das zweite, CE_2D_2 und CF_2D_2 für das dritte. Man ıht daraus auch noch, dafs der maximale Wert für $x_2 - x_1$ ıt zunehmender Gröfse von $\frac{P_1}{P_2}$ stets mehr nach der Seite von sich verschiebt, was den x_1-Wert betrifft, bei dem er auftritt.

[1]) Man kann dies auch so einsehen, dafs alle Kurven mit gleichem rhältnis $\frac{P_1}{P_2}$ durch geeignete Wahl des Mafsstabes für die Drucke in ɣ. 2 zur Deckung zu bringen sind.

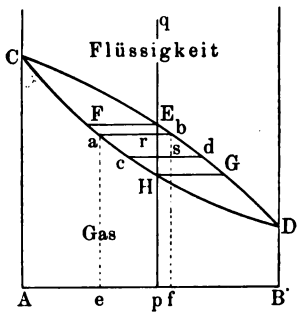
Wiewohl nun die meisten Systeme zweier Komponenten mehr oder weniger von dem hier besprochenen einfachsten Fall abweichen, so bleiben die abgeleiteten Gesetzmäfsigkeiten doch im grofsen und ganzen bestehen und sind also geeignet, bei der Untersuchung eines neuen Systems eine vorläufige Orientierung zu geben.

3. Satz von Konowalow.

Die relative Lage der Flüssigkeitskurve und der Gaskurve, welche wir unter vereinfachenden Voraussetzungen abgeleitet haben, ist überdies ganz allgemein gültig für alle binären Gemische, wie zuerst Konowalow[1]) aus der Voraussetzung abgeleitet hat, dafs die betrachteten Phasen stabile Gleichgewichtszustände sein sollen. Denken wir uns nämlich eine flüssige Mischung mit ihrem Dampf unter dem zugehörigen Gleichgewichtsdruck. Die Stabilität erfordert nun, dafs bei Volumvergröfserung der Druck nicht gröfser wird und umgekehrt. Sonst würde eine unendlich kleine Verschiebung aus diesem Zustande zur Folge haben, dafs der Druck sich derart ändert, dafs der vorhandene Druck die weitere Änderung nicht hindern kann.

Bei Volumvergröfserung kann also der Druck nur kleiner werden, oder gleich bleiben. Letztgenannten Fall vorläufig beiseite lassend, betrachten wir jetzt eine Flüssigkeitskurve wie CED, Fig. 3, die kontinuierlich absteigt, wenn man die Mischungsreihe von A zu B durchläuft. Damit nun bei Volumvergröfserung der Druck abnehme, mufs der entwickelte Dampf eine solche Zusammensetzung haben, dafs die resultierende Flüssigkeit einen kleineren Dampfdruck hat. Die Flüssigkeit mufs also einen gröfseren Gehalt an B bekommen, der gebildete Dampf mufs daher einen gröfseren Gehalt an A haben. Daher gehört zu jedem Punkte E der Flüssigkeitskurve ein mehr nach

Fig. 3.



[1]) Wied. Ann. 14, 34 (1881).

links liegender Punkt F der Gaskurve, gerade so wie wir oben abgeleitet hatten. Der Satz läfst sich — auch Bezug nehmend auf spätere Erweiterungen — am besten so formulieren:

Der Dampf einer binären Mischung enthält einen gröfseren Gehalt an derjenigen Komponente, durch deren Hinzufügung der Dampfdruck der Flüssigkeit erhöht wird.

4. Verhalten der Phasen bei Druckänderung.

Genauere Betrachtung der Fig. 3 setzt uns nun in den Stand, aus der Lage der beiden Kurven das ganze Verhalten einer Mischung bei Druckänderung abzuleiten. Nehmen wir z. B. eine Mischung, deren Zusammensetzung durch den Punkt p ausgedrückt wird. Steht sie unter einem Druck pq, gröfser als der Dampfdruck, so ist sie ganz flüssig. Wird der Druck qp erniedrigt, so bleibt die Masse homogen, bis er auf den Wert des Dampfdruckes Ep gesunken ist. Die unendlich kleine Menge des zuerst gebildeten Dampfes hat die Zusammensetzung F. Bei fortgesetzter Verdampfung verschiebt sich die Zusammensetzung der rückständigen Flüssigkeit in der Richtung von E nach G, diejenige des Dampfes von F nach H, während der Druck stets sinkt[1]). Alle diese Veränderungen finden kontinuierlich statt. Doch läfst sich der Zustand in einem bestimmten Punkte ganz scharf angeben.

Sei der Druck gesunken von Ep bis rp, so werden die Punkte der Gas- und Flüssigkeitskurve, die damit korrespondieren, gefunden, indem man eine horizontale Linie durch r zieht, welche die Kurven in b und a schneidet. Daher geben die Abscissenwerte f und e dieser Punkte die Zusammensetzungen derjenigen Flüssigkeit und desjenigen Dampfes, in welche sich die ursprüngliche Flüssigkeit p gespalten hat. Da natürlich die totale Zusammensetzung von beiden noch stets durch p ausgedrückt wird, ist leicht zu ersehen, dafs die Mengen der Flüssigkeit f und des

[1]) Das Sinken des Druckes bei fortschreitender Verdampfung ist bereits von Plücker, Poggend. Ann. 92, 215 (1854) an Alkoholwassergemischen beobachtet.

Dampfes e sich verhalten wie ep und fp [1]), oder wie ar und br. Ist der Druck bis auf s gesunken, so geben d und c Flüssigkeit und Dampf an, deren Mengen sich verhalten wie cs und ds. Das Verhältnis $\frac{cs}{ds}$ ist viel kleiner als $\frac{ar}{br}$. Ist der Druck bis auf Hp gesunken, so ist es Null geworden, alles ist jetzt verdampft, und die homogene Gasphase hat natürlich auch wieder dieselbe Zusammensetzung wie die ursprüngliche flüssige Mischung. Die unendlich kleine Menge der zuletzt anwesenden Flüssigkeit hatte die Zusammensetzung des Punktes G.

Der Prozefs der isothermen Verdampfung der Flüssigkeit E ist also, wie folgt, verlaufen: die Flüssigkeitsmenge hat stets abgenommen bis Null, während ihre Zusammensetzung sich von E bis G verschob; die Dampfmenge hat stets zugenommen, während ihre Zusammensetzung sich von F bis H verschob. Unterdessen sank der Druck von E auf H. Die Teile, worin die Vertikallinie die Horizontallinien zerlegt, welche die koexistierenden Phasen verbinden, verhalten sich umgekehrt wie die Mengen der angrenzenden Phasen.

Umgekehrt lassen sich natürlich auch die Erscheinungen beim Zusammendrücken einer Gasmischung in der Figur ablesen. Man durchläuft zuerst die Vertikallinie pH, während das Gasgemisch homogen bleibt. Dann fängt die Kondensation an mit dem Auftreten einer Spur Flüssigkeit G; Dampf und Flüssigkeit durchlaufen die Werte HF und GE, bis der Dampf verschwunden und nur homogene Flüssigkeit E übrig ist. Bei weiterer Druckerhöhung durchläuft man die Vertikallinie Eq im Gebiete der homogenen Flüssigkeiten.

---

[1]) Nennen wir $Ae = x_1$, $Ap = x_2$ und $Af = x_3$, so ist die Zusammensetzung der ganzen Mischung:

der Phase a: $x_2 B + (1 - x_2) A$ . . . . . (1)

der Phase b: $x_1 B + (1 - x_1) A$ . . . . . (2)

$x_3 B + (1 - x_3) A$ . . . . . (3)

Nun ist:

$$(x_1 - x_3) \times (1) = (x_2 - x_3) \times (2) + (x_1 - x_2) \times (3).$$

Daher verhält sich die Menge der Phase a zu derjenigen der Phase b wie

$$(x_2 - x_3) : (x_1 - x_2) = pf : ep = br : ar.$$

Sind die beiden Kurven CED und CFD in ihrer Lage nau bekannt, so kann man die besprochenen Erscheinungen ch quantitativ darin ablesen. Die Unterschiede in der Zusammen-tzung zwischen Anfangs- und Endkonzentration bei Verdampfung er Verflüssigung sind desto kleiner, je weniger die Anfangs-nzentration von A oder B abweicht und je näher Flüssigkeits- d Gaskurve aneinander liegen.

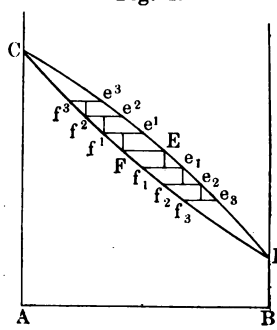
Die beschriebenen Erscheinungen sind die, welche sich zeigen, nn Verdampfung oder Verflüssigung derart stattfindet, dafs üssigkeit und Dampf während des ganzen Verlaufs des Pro-sses sich in einem gemeinsamen Raum befinden. Dieser Um-nd ist z. B. erfüllt gewesen bei den Versuchen über die ndensation von Gemischen unter hohen Drucken in der Nähe r kritischen Temperaturen, die in den letzten Jahren ausgeführt d. Einen ganz anderen Verlauf nehmen die Erscheinungen, nn Dampf oder Flüssigkeit kontinuierlich weggeführt wurden. sterer Umstand tritt z. B. ein, wenn ein flüssiges Gemisch bei nstanter Temperatur unter fallendem Druck destilliert wird. nn wird der Dampf, je nachdem er sich bildet, weggeführt, und entuell in Fraktionen kondensiert, wenn die Operation die ennung des Gemisches in seinen Komponenten bezweckt. Bei r gebräuchlichen Methode der Destillation unter erniedrigtem ucke steigt zugleich die Temperatur. Diese Komplikation lassen r jetzt beiseite. Statt der kontinuierlichen Wegführung des mpfes denken wir uns zuerst, dafs er während eines Teiles der rdampfung mit der rückständigen Flüssigkeit in Berührung ibt.

Sei E (Fig. 4, a. f. S.) eine flüssige Mischung und lassen wir z. B. e Verdampfung sich in gemeinsamem Raum fortsetzen, bis der uck auf die Hälfte des Intervalls gesunken ist, den er bis r völligen Verdampfung (EH, Fig. 3) zurücklegen kann. Könnten r jetzt den ganzen Dampf durch Kondensation wegnehmen, so tten wir die ursprüngliche Mischung getrennt in den Rück-nd e_1 und das Destillat f_1. Auf dieselbe Weise fortschreitend nnten wir wieder e_1 trennen in e_2 und f_2, e_2 in e_3 und f_3 u. s. w. e Quantitäten der jedesmaligen Rückstände liefsen sich aus

der Figur berechnen. Sie werden stets kleiner, behalten aber doch einen endlichen Wert, und man sieht leicht aus der Figur, daſs man auf diese Weise die Destillation ausführend, zuletzt zum Punkte D gelangt und also eine — wenn auch unendlich kleine — Menge der reinen Komponenten B als Rückstand bekommt.

Umgekehrt lieſse sich ein Dampf F durch partielle Komprimierung successiv trennen in Flüssigkeit e^1 und Dampf f^1, letzterer wieder in e^2 und f^2 u. s. w. und also näherte sich der letzte Dampf zu der reinen Komponente A. Statt durch Komprimierung kann man dasselbe Resultat bekommen, wenn man den Dampf durch Abkühlung kondensiert und wiederholt fraktioniert. Dazu muſs man dann mit dem Destillat stets zu niedrigeren Temperaturen übergehen. Während also in Fig. 3 die Flüssigkeit nur von E bis G und der Dampf nur von H bis F sich verschiebt, werden jetzt die beiden Kurven bis zu den Endpunkten durchlaufen. Natürlich werden letztere nur nach unendlich vielen Operationen erreicht.

Fig. 4.



Der Unterschied zwischen Fig. 4 und Fig. 3 liegt in der regelmäſsigen Hinwegnahme der einen Fraktion. Der flüssige Rückstand e_1 z. B. wird zerlegt in Flüssigkeit e_2 und Dampf f_2. Zuvor war dagegen bereits eine Dampfmenge f_1 von e_1 getrennt geworden. Hätte dies nicht stattgefunden, so hätte dieser Dampf f_1 nur auf Kosten einer neuen Menge Flüssigkeit e_1 auch in Dampf f_2 umgewandelt werden können, und es wäre deshalb weniger Flüssigkeit e_2 übrig geblieben. Es erhellt daraus auch, daſs in je kleineren Mengen jedesmal der Dampf weggeführt wird, je gröſsere Menge eines Rückstandes von bestimmter, mehr nach B gelegener Konzentration man erhalten wird. Es ist daher bei dieser Methode, zur raschen Zerlegung einer Mischung in Fraktionen, deren Zusammensetzung soviel wie möglich auseinander liegt, erwünscht: 1. daſs der freie Raum oberhalb der

ɔrdampfenden Flüssigkeit so klein wie möglich sei; 2. von einer ɔrm, dafs auch die Diffusion des nachkommenden Dampfes in ɔn vorangehenden so klein wie möglich sei; 3. dafs die Dämpfe hnell weggeführt werden[1]).

Die Lage der beiden Kurven wird dabei von Einfluſs sein ıf die Wahl der Grenzen, zwischen denen die gesonderten Frak-ɔnen am zweckmäſsigsten aufzufangen seien.

5. Methoden zur Bestimmung der Kurven.

Zur Kenntnis der Verhältnisse ist also die Lage der beiden urven zuerst nötig. Erst in der späteren Zeit hat dieses Unter-chungsgebiet eingehende Bearbeitung gefunden. Die älteren ntersuchungen Regnaults und anderer übergehen wir und ginnen mit der bedeutenden Arbeit Konowalows[2]). Kono-alow stellte zuerst die typischen Formen der Flüssigkeitskurven st, bestimmte also den Dampfdruck an Gemischen verschiedener ɔnzentration. Für die Zusammensetzungen der Dampfgemische nstatierte er nur, dafs diese in der aus seinem Satze folgenden chtung von denjenigen der korrespondierenden Flüssigkeiten rschieden waren. Erst in der allerletzten Zeit wurde auch ɜ Untersuchung der Dampfgemische unternommen. Für die sführliche Besprechung des Anteils und der Arbeitsweise eines len Autors verweise ich auf die Arbeiten von Zawidzki[3]), ıartmann[4]) und Kohnstamm.

Die Methoden zur Bestimmung der beiden Kurven kommen rauf hinaus, dafs man entweder die Endpunkte einer Reihe n Vertikal- oder von Horizontallinien bestimmt, welche zwischen den Kurven gezogen werden können.

Ersteres ist z. B. geschehen bei den meisten Untersuchungen der Nähe der kritischen Temperaturen binärer Gasgemische. ɜnn man für eine Reihe von Konzentrationen bei derselben

[1]) Eine ausgearbeitete Theorie der isothermen Destillation besteht h nicht. Anfänge dafür finden sich bei Plücker, Poggend. Ann. 92, , und Kohnstamm, Dissertation, Amsterdam 1901. — [2]) Wied. Ann. 34, 219 (1881); Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 1531 (1884). Bei ihm let sich die ältere Litteratur. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 35, 129)0). — [4]) Dissert. Leiden, 1899 oder Journ. of phys. chem. 5, 425 (1901).

Temperatur den Anfangs- und den Enddruck der Verflüssigung bestimmt, ist es klar, daſs man, diese Werte graphisch darstellend, durch Vereinigung der ersten Reihe die Gaskurve, durch die zweite Reihe die Flüssigkeitskurve bekommt.

Bei den Gemischen, die bei atmosphärischem Druck bereits flüssig sind, ist man vielfach umgekehrt verfahren und hat die Zusammensetzungen der bei einem bestimmten Druck koexistierenden Phasen bestimmt. Fast immer ist das so geschehen, daſs man von einer flüssigen Mischung bekannter Konzentration ausging, diese zu einem kleinen Teil bei bestimmter Temperatur verdampfen lieſs, den Druck bestimmte und danach den Dampf absonderte. Letzteres geschah dann entweder, indem man die Flüssigkeit sieden lieſs und den Dampf zur Kondensation wegsaugte; oder auch wohl bei wenig flüchtigen Gemischen, indem man Luft durchsaugte. Beide Male muſste dann die Zusammensetzung des abgesonderten Dampfgemisches bestimmt werden. In den meisten Fällen, zumal bei Mischungen organischer Flüssigkeiten, konnte dies nicht oder nur schwer durch chemische Analyse erreicht werden, und daher hat man sich meistens auf physikalischem Wege geholfen, durch Bestimmung von Dichte, Siedepunkt[1]) oder Brechungsvermögen. Damit die Änderung der Zusammensetzung der Flüssigkeit während der Verdampfung vernachlässigt werden kann, muſs ein desto kleinerer Teil verdampft werden, ein je gröſserer Unterschied in Zusammensetzung zwischen Dampf und Flüssigkeit besteht. Zawidzki hat daher für besser gefunden, stets auch den flüssigen Rückstand zu analysieren.

Beide genannten Methoden sind dynamische. Es ist dabei fraglich, ob bei groſsem Unterschiede zwischen beiden Phasen stets der Dampf gebildet wird, der dem Gleichgewichte entspricht. Sicherer wäre daher die Analyse des Dampfes ohne Absonderung. Ein erster Versuch dafür auf refraktometrischem Wege liegt von Cunaeus[2]) vor.

Bei allen Methoden scheint Rühren unumgänglich zur Sicherstellung des Gleichgewichtes in allen Schichten der beiden

[1]) Taylor, Journ. of Phys. Chem. 4, 290 (1900). — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 36, 232 (1901).

Phasen. Beim Kochen ist man nicht sicher, daſs diese Bedingung genügend zutrifft[1]). Zumal Kohnstamm hat die dynamischen Methoden scharf kritisiert und dem gegenüber alte und neue statische Methoden empfohlen[2]).

6. Geradlinige Flüssigkeitskurven.

Wenn wir jetzt eine Umschau über die Resultate der an binären Mischungen ausgeführten Untersuchungen halten wollen, stellt sich zuerst die Frage, ob sich die unter vereinfachenden Voraussetzungen gültige Lage der Kurven, die in Fig. 2 verzeichnet ist, hat verwirklichen lassen. Wir hatten dort eine geradlinige Flüssigkeitskurve und eine Gaskurve mit Hyperbelgestalt, vom Umstand herrührend, daſs der Partialdruck einer jeden Komponente gleich ist dem Produkte ihres Dampfdruckes mit ihrer Konzentration in der Lösung. Es giebt nun folgende Beispiele, worin diese Sachlage gefunden ist:

Komponenten	P_1 und P_2	$\frac{P_1}{P_2}$	Maximalwert für $x_2 - x_1$ in Mol.-Prozent	Temperatur	Beobachter
Benzol	268 mm	1,14	± 3	50°	Zawidzki
Äthylenchlorid . . .	236 „				
Äthylenbromid . . .	173 „	1,36	± 7,5	85°	„
Propylenbromid . . .	127 „				
Tetrachlorkohlenstoff	310 „	3,33	± 25	50°	Lehfeldt[3])
Toluol	93 „				
Kohlensäure	43,6 Atm.	12,1	± 50	9,5°	Hartmann
Methylchlorid . . .	3,6 „				

Die Flüssigkeitskurven sind alle sehr genau gerade Linien, die zwischen P_1 und P_2 verlaufen. Auch die Gaskurven weichen so wenig von der normalen Gestalt ab, daſs besondere Wiedergabe unnötig ist. Nur die Maximalwerte für die Differenz der

[1]) Für einen Rührer in geschlossenem Raume: siehe Schreinemakers Zeitschr. f. phys. Chem. 35, 460 (1900). — [2]) l. c., S. 206 findet sich eine statische Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung des Dampfes. — [3]) Phil. Mag. [5] 46, 42 (1898).

Flüssigkeits- und Gaskonzentrationen sind angegeben, und daraus sieht man, daſs diese Werte stets wachsen mit zunehmendem Werte des Verhältnisses $\frac{P_1}{P_2}$, wie S. 13 bemerkt wurde. Die Kurven passen also ziemlich genau in die Fig. 2[1]). In den ersten beiden Beispielen liegen beide Kurven noch näher aneinander als CED und CFD, für welche $\frac{P_1}{P_2} = 2$; das dritte Beispiel ist wenig unterschieden von der Lage der Kurven CE_1D_1 und CF_1D_1, für welche $\frac{P_1}{P_2} = 4$ war; und beim vierten Beispiele ist die Abweichung der beiden Kurven noch etwas stärker als bei CE_2D_2 und CF_2D_2 gemäſs dem noch gröſseren Wert für $\frac{P_1}{P_2}$.

Daſs der absolute Wert der Dampfdrucke der Komponenten die Lage der Kurven nicht beherrscht, davon giebt das letzte Beispiel Zeugnis, da auch dieses ziemlich genau mit der Fig. 2 übereinstimmt. Geringe Abweichungen in der Gestalt der Gaskurve werden hier leicht aus dem Umstande erklärt, daſs bei so groſsen Drucken die Dampfphase nicht mehr der Voraussetzung genügt (S. 11), daſs sie sich wie eine ideale Gasmischung verhält. Bei den anderen erhellt die groſse Übereinstimmung am schärfsten, wenn man aus dem Totaldruck und der experimentell bestimmten Gaskonzentration die Partialdrucke bezeichnet. In den ersten drei Beispielen gaben diese, als Funktion der Flüssigkeitskonzentration (x_1) aufgetragen, vollkommen gerade Linien, wie CB und DA, Fig. 1.

Beispiele, daſs wegen der Gleichheit von P_1 und P_2 beide Kurven zu einer geraden Horizontallinie zusammenfielen, sind

[1]) Dasselbe gilt auch noch für zwei Reihen von Linebarger, Journ. Am. Chem. Soc. 17, 615, 690 (1895), nämlich Toluol mit Chlorbenzol

$$\left(\frac{P_1}{P_2} = \frac{46{,}8}{20{,}3} = 2{,}3\right)$$

und Benzol mit Chlorbenzol

$$\left(\frac{P_1}{P_2} = \frac{145{,}4}{20{,}3} = 7{,}16\right),$$

beide bei 34,8°. Die Bestimmungen sind aber nicht sehr genau.

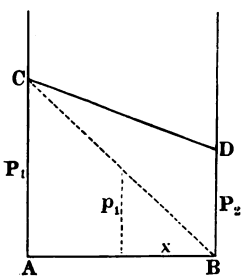
s jetzt nicht beobachtet, wiewohl sie vielleicht ohne Mühe zu ıden wären, wenn für die Komponenten zwei optische Anti-ɔden genommen würden, um so mehr, als hier am ehesten zu warten ist, daſs die Voraussetzungen erfüllt sind, welche in der leichung

$$P = x_1 P_1 + (1 - x_1) P_2$$

ısgedrückt sind.

Nach van der Waals[1]) gehört dazu die Bedingung, daſs e Verdampfungswärme das arithmetische Mittel sei der Ver-ımpfungswärmen der Komponenten, und weiter, daſs sie gleiche itische Drucke haben, ein Umstand, der näherungsweise bei den genannten Bei-ielen auftritt[2]).

Fig. 5.



Sydney Young[3]) fand als Resultat ıer experimentellen Untersuchung, daſs ıneben jedenfalls groſse chemische Ähnlich-it nötig ist. Dergleichen Stoffe zeigen auch ɔist bei der Mischung sehr geringe Volum- ıd Wärmeänderungen. So bekam er eine radlinige Flüssigkeitskurve bei Chlorbenzol d Brombenzol, und nahezu bei Toluol und Äthylbenzol, Äthyl-etat und -propionat, Hexan und Octan, Benzol und Toluol. bestimmte jedoch keine Gaskurven.

Um zu sehen, welche besondere Voraussetzung in der (S. 11) m Standpunkte der Theorie der verdünnten Lösungen gegebenen ɔleitung steckt, ist es am besten, die beiden Endstücke der ırtialdruckkurve CB miteinander zu vergleichen. An der Seite n C, also für Lösungen mit sehr wenig B, gilt für den Partial-uck von A die Gleichung

$$p_1 = P_1 x.$$

Hierin hängt die Konstante P_1 nur von der Komponente A . Die Annahme, daſs die gerade Linie CB auch für ɔine x-Werte den Partialdruck von A angeben soll, besagt

[1]) Kontinuität II, 153 bis 156. — [2]) Kohnstamm, Zeitschr. f. phys. ɔm. **36**, 52 (1901). — [3]) Journ. Chem. Soc. **81**, 774 (1902) u. **83**, 45 (1903).

also, dafs sein Partialdruck auch in den viel B enthaltenden Lösungen nicht von der Natur von B beeinflufst wird. Das folgt aber nicht aus der Theorie der verdünnten Lösungen. Dieselbe setzt für den Bestandteil, der in geringer Menge vorhanden ist, die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes voraus, nach welchem die gelöste Menge bei kleinem Gehalte proportional dem Partialdrucke ist, also $x = kp_1$. Hierin ist k dann der Löslichkeitskoeffizient. Sollte der geradlinige Verlauf von CB bis zu den kleinsten x-Werten fortbestehen, so müfste daher für kleine x-Werte

$$p_1 = x \cdot \frac{1}{k} = P_1 x,$$

also

$$k = \frac{1}{P_1}$$

sein. Unter dieser sehr besonderen Bedingung wäre also nur die Löslichkeit unabhängig von der zweiten Komponente B (Lösungsmittel). Da dieser Umstand gewöhnlich nicht erfüllt ist, wird die Partialdruckkurve bei kleinen x-Werten meistens mehr oder weniger von der geraden CB abweichen. Ähnliches gilt für die Komponente B bei kleinen Werten von $(1 - x)$. Überdies kommen bei mittleren Konzentrationen die Abweichungen von den Gesetzen der verdünnten Lösungen dazu. Deshalb können die Partialdruckkurven stark abweichende Gestalt annehmen, und damit wird auch die Totaldruckkurve, sowohl als Funktion von x_1 wie x_2, mehr oder weniger von den einfachen Formen der Fig. 2 abweichen.

7. Beziehungen von Duhem-Margules und van der Waals.

Es giebt jedoch eine Differentialbeziehung zwischen genannten Gröfsen, die immer gültig ist, falls die Dampfphase sich wie ein ideales Gasgemisch verhält. Dieselbe ist zuerst von Duhem im Jahre 1887 gegeben[1]), hat aber erst die Aufmerksamkeit auf sich gezogen, nachdem Margules[2]) und Lehfeldt[3]) sie nochmals auf-

[1]) Siehe Zeitschr. f. phys. Chem. 35, 483 und 722 (1899) und Traité élém. méc. chim. Tome IV, Chap. VII. — [2]) Sitzungsber. Wien. Akad. 104, 1243 (1895). — [3]) Phil. Magaz. [5] 40, 397 (1895).

gefunden und in folgender Gestalt gebracht hatten:

$$\frac{d\,l\,p_1}{d\,l\,x_1} = \frac{d\,l\,p_2}{d\,l\,(1-x_1)} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

die also eine Beziehung zwischen den Partialdrucken und der Zusammensetzung der Flüssigkeit giebt. Ihre Entwickelung hat auf thermodynamischem Wege stattgefunden; später gab Ostwald[1]) eine vereinfachte (nach Luther), durch einen Kreisprozefs mittels einer für den Dampf halbdurchlässigen Wand.

Ist die eine Partialdruckkurve eine Gerade, so folgt hieraus, dafs die zweite es ebenfalls ist. Setzt man nämlich $p_1 = x_1 P_1$, so ist auch $dp_1 = P_1\,dx_1$ und es wird das erste Glied der Gleichung (5) gleich 1. Daher

$$d\,l\,p_2 = d\,l\,(1-x_1)$$
$$l\,p_2 = l\,(1-x_1) + C.$$

Weil nun für

$$x_1 = 0, \qquad p_2 = P_2,$$

so ist

$$C = l\,P_2,$$

daher

$$l\,\frac{p_2}{P_2} = l\,(1-x_1)$$

oder:

$$p_2 = P_2\,(1-x_1).$$

Daher bedingen sich die Partialdruckkurven gegenseitig als gerade Linien.

Ostwald[2]) meint weiter gehen zu können und aus (5) abzuleiten, dafs, auch wenn die Partialdruckkurven keine Geraden sind, sie dennoch vollkommen in Gestalt übereinstimmen, so dafs sie für denselben Wert von x_1 zu gleicher Zeit gerade, konkav oder konvex sind. Hieraus schliefst er durch Summierung auf die möglichen Formen der Totaldruckkurven $p = f(x_1)$.

Quantitativ läfst sich natürlich mittels (5) stets die eine Partialdruckkurve berechnen, wenn die andere bekannt ist, und dadurch auch die Totaldruckkurve, oder umgekehrt[3]). Praktisch

[1]) Lehrb. Allg. Chem. 2, 2, 629. — [2]) Lehrbuch 2, 2, 641. — [3]) So hat Margules bereits aus den Totaldruckkurven Konowalows für die Mischungen von Wasser mit Methyl- und Äthylalkohol die Teildruckkurven berechnet; siehe auch Ostwald 2, 2, 642.

ist dies nichts weniger als einfach, wenn es sich herausstellt, dafs p_1 oder p_2 keine einfache Funktion von x_1 ist.

In der van der Waalsschen Theorie wird dagegen der Versuch gemacht, alles auf die physikalischen Gröfsen a_x und b_x (siehe S. 6) für Attraktion und Molekularvolum zurückzuführen. Weil seine Zustandsgleichung auch die hohen Drucke in der Nähe der kritischen Temperaturen umfassen soll, hebt er absichtlich nicht die Partialdruckkurven hervor, weil diese ihre Bedeutung verlieren, sobald durch Abweichung der Dampfphase von den Gasgesetzen die Teildrucke nicht mehr aus dem Totaldruck und der Zusammensetzung des Dampfes zu berechnen sind.

Er leitet daher eine Beziehung ab zwischen dem Totaldruck p, x_1 und x_2, welche im allgemeinen von komplizierter Gestalt ist, doch für den Fall, dafs die Dampfphase den Gasgesetzen folgt[1]), für diese in die einfache Form übergeht:

$$\frac{d\,lp}{d\,x_2} = \frac{x_2 - x_1}{x_2(1 - x_2)} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

Für die flüssige Phase bekommt er ebenso:

$$\frac{d\,lp}{d\,x_1} = \frac{x_2 - x_1}{x_1(1 - x_1)} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Erstere Form ist nun[2]) identisch mit der Beziehung von Duhem-Margules. Nach van der Waals gilt letztere nur für die beiden Seitenstücke der Flüssigkeitskurve, während beide Gleichungen nur für normale Stoffe hergeleitet sind.

Über die möglichen Gestalten der Kurven $p = f(x_1)$ und $p = f(x_2)$ ist die Untersuchung von van der Waals nicht zum Abschlufs gekommen, doch kommt er für erstere bereits zu anderen Ergebnissen als Ostwald. Wir werden daher im folgenden nur die Hauptergebnisse der experimentellen Untersuchungen angeben.

8. Positive Flüssigkeitskurven.

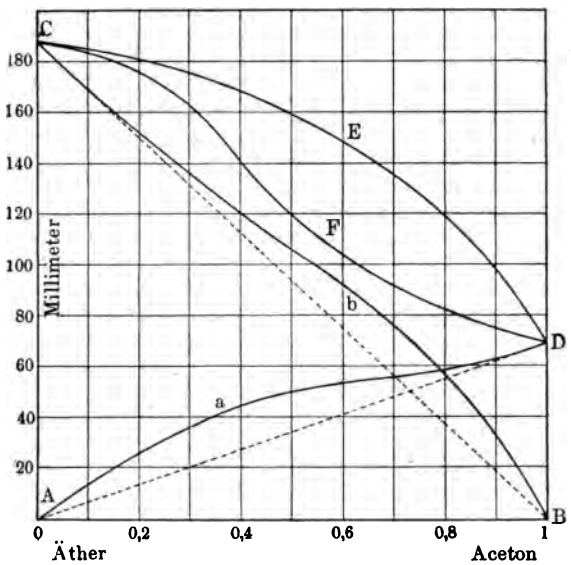
Bei den wenigen Untersuchungen, die bis jetzt an normalen Stoffen gemacht sind, scheint meistens der Partialdruck jeder

[1]) Kontinuität II, 137. — [2]) Siehe Kohnstamm, Zeitschr. f. phys. Chem. 36, 49 (1900).

Komponente gröfser zu sein als derjenige, welcher der Proportionalität an x_1 oder $(1 - x_1)$ entsprechen würde. Es folgt daraus sofort, dafs in solchem Falle auch die Totaldruckkurve $p = f(x_1)$ oberhalb der geraden Linie liegen wird, die die Dampfdrucke der Komponenten verbindet; ich werde solche Kurven „positive Kurven" nennen.

Ein gutes Beispiel dafür, das noch andere Eigentümlichkeiten deutlich zeigt, bildet das System Aether und Aceton, wie es Cunaeus[1]) bei 0° untersuchte. Fig. 6 giebt die graphische Dar-

Fig. 6.



stellung seiner Resultate, zu gleicher Zeit mit den Partialdruckkurven, die ich hinzugefügt habe.

Die Flüssigkeitskurve ist gänzlich konkav zur Abscissenachse; dagegen werden die Partialdruckkurven an ihren oberen Enden konvex. Diese Thatsache ist sehr allgemein und auch notwendig, weil die Kurven dort, dem Raoultschen Gesetz gemäfs, mit den Geraden CB und DA zusammenfallen müssen.

[1]) Dissert., Amsterdam 1900 und Zeitschr. f. phys. Chem. 36, 232 (1901), wo jedoch mehrere Fehler in der Tabelle sich befinden.

Die Gaskurve CFD hat einen Inflexionspunkt für $x =$ etwa 0,65. Wiewohl ein solcher Punkt bis jetzt nur selten beobachtet ist, steht zu erwarten, dafs er vielfach auftreten wird. Es läfst sich leicht auf graphischem Wege ableiten, dafs Partialdruckkurven von der Gestalt wie CbB und DaA fast immer einen Inflexionspunkt in der Gaskurve verursachen.

Betrachten wir z. B. ein Kurvenpaar, wie CE_2D_2 uud CF_2D_2 (Fig. 2), für den Fall geradliniger Partialdruckkurven und mit grofsem Wert von $\frac{P_1}{P_2}$. Bei geringer positiver Abweichung der Partialdruckkurven resultiert natürlich eine schwach konkave Kurve CE_2D_2, sofort aber wird auch der an C grenzende Teil der Kurve CF_2D_2 konkav. Nimmt man die Abweichungen der Partialdruckkurven von den Geraden gröfser, so wird die Kurve CE_2D_2 stärker konkav und die Krümmung des konkaven Teiles von CF_2D_2 stärker.

Ist das Verhältnis $\frac{P_1}{P_2}$ kleiner, so ergiebt sich, dafs der Inflexionspunkt sich in die Richtung von A nach B verschiebt, daher wird der konkave Teil der Gaskurve gröfser. Da, wie wir sehen werden, bei geringem Wert von $\frac{P_1}{P_2}$ die Abweichungen der Partialdruckkurven von einer Geraden nicht grofs sein können, wenn die Flüssigkeitskurve den Charakter einer über seine ganze Länge steigenden Kurve beibehalten soll, so folgt aus der Ausdehnung des konkaven Teiles der Gaskurve, dafs diese sich je länger je mehr der Flüssigkeitskurve nähert, je kleiner $\frac{P_1}{P_2}$ wird. Schliefslich kann sogar die ganze Gaskurve konkav werden. Solches ist ganz oder nahezu der Fall bei folgendem von Zawidzki[1]) untersuchten Systeme.

---

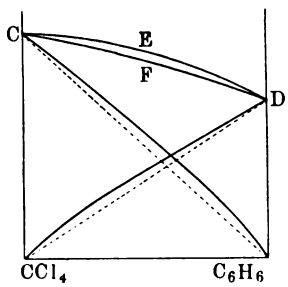
[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 35, 129 (1900); Kohnstamm, Dissert., S. 75, hat eine x_1-Kurve bei 35° bestimmt.

Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. $t = 49{,}99^0$.

Mol.-Proz. CCl_4		Total-druck	Beobachtet		Berechnet	
Lösung	Dampf		p_1	p_2	p_1	p_2
0	0	268	0	268	0	268
5,07	6,81	271,8	18,5	253,4	17,9	254,5
11,70	14,57	277,6	40,5	237,1	40,6	237,1
17,58	21,20	281,5	59,7	221,8	60,0	221,9
25,15	29,02	285,4	82,9	202,5	84,4	202,5
29,47	33,65	288,3	97,0	191,3	97,9	191,5
39,53	43,71	294,5	128,7	165,8	128,7	165,9
55,87	58,60	301,0	176,4	124,6	177,2	124,0
67,55	69,43	305,2	211,8	93,4	211,4	93,2
76,52	79,75	306,8	238,5	68,3	237,8	68,8
100	100	308	308	0	308	0

Figur 7 giebt eine schematische Darstellung der Resultate. Ganz ähnlich liegt die Sache auch beim System: Äthyljodid und Tetrachlorkohlenstoff

Fig. 7.



$$(P_1 = 354, \quad P_2 = 308).$$

Ihre Übereinstimmung ist darum so grofs, weil $\frac{P_1}{P_2}$ für beide gleich 1,15 ist. Beim Beispiele von Cunaeus war dieses Verhältnis 2,66. Cunaeus hat seine beiden Kurven an den Formeln von van der Waals geprüft und ziemlich gute Übereinstimmung gefunden. Zawidzki hat die Formel von Duhem geprüft und, wie aus der Tabelle zu ersehen, sehr genau bestätigt gefunden. Kohnstamm[1]) hat beim System $C_6H_5Cl + CCl_4$ bei 28,5° die x_1-Kurve bestimmt. Da hier

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{134{,}55}{16{,}63} = 8,$$

wird die x_2-Kurve wohl nicht ganz konkav sein.

[1]) l. c., S. 187.

Mehrere positive und ganz konkave Flüssigkeitskurven finden sich unter den älteren Untersuchungen, wobei meistens nicht die Zusammensetzung der Dampfphase bestimmt wurde. Fig. 8 giebt eine schematische Übersicht über ihren Verlauf.

1. Äther und Äthylalkohol von Wüllner[1]) bei 25°.
2. Äthylalkohol und Wasser von Konowalow[2]) bei 80°.
3. Wasser und Essigsäure von demselben bei 100°.
4. Wasser und Propionsäure von demselben bei 99,5°.

Nach den jetzigen Anschauungen sind alle diese Flüssigkeiten aufser Äther associiert, bei den Säuren sogar auch ihre Dämpfe. In welcher Weise hiermit Änderung der Gestalt

Fig. 8.

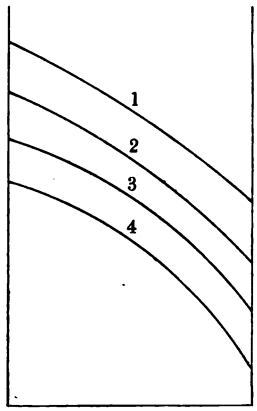
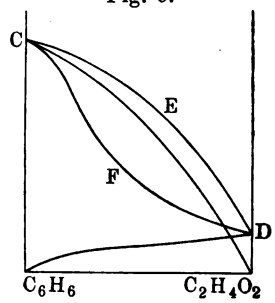


Fig. 9.



von Partial- und Totaldruckkurven verbunden ist, wird hoffentlich die weitere Entwickelung der van der Waalsschen Theorie lehren.

Ein erstes Beispiel einer derartigen Mischung, wobei auch der Dampf untersucht wurde, liefert das System Benzol und Essigsäure von Zawidzki. Fig. 9 giebt eine schematische Darstellung für 50°. Auch hier hat die Gaskurve (die ich hinzugefügt habe) einen Inflexionspunkt. Zawidzki hat versucht, Duhems Formel auch auf diesen Fall anzuwenden, indem er

[1]) Pogg. Ann. **129**, 353 (1866). — [2]) Wied. Ann. **14**, 52 (1881).

diese gesondert für die einfachen und für die Doppelmolekeln der Essigsäure im Dampfe anwandte und aus deren Dichte beider Anzahl berechnete. Er bekam so eine ziemlich gute Übereinstimmung.

Alle angeführten Beispiele zeigten eine über ihren ganzen Verlauf konkave Flüssigkeitskurve. Bei den Systemen, wo $\frac{P_1}{P_2}$ nicht zu klein ist, und die Partialkurve für A sich anfänglich nicht zu sehr von der Diagonale entfernt, besteht jedoch, wie man wieder leicht graphisch ableitet, die Möglichkeit, daſs eine Flüssigkeitskurve entsteht, die ebenso wie die Partialdruckkurve am oberen Ende konvex, am unteren konkav ist. Ostwald hatte gemeint, diesen Fall ausschlieſsen zu müssen; Kohnstamm[1]) zeigte aber, daſs diese Einschränkung nach van der Waals nicht nötig ist. Hierzu gehören die Gemische von Äther mit Terpentin, Nitrobenzol, Anilin, Methylsalicylat und Äthylbenzoat von Raoult[2]), das System Amylen + Alkohol von Guthrie[3]), bei dem nur die Flüssigkeitskurve bestimmt wurde, und das System Tetrachlorkohlenstoff und Nitrobenzol von Linebarger, bei dem auch die Dampfkurve bestimmt wurde. Bei allen diesen hat die erste Kurve etwa die Gestalt CED (Fig. 10). Da $\frac{P_1}{P_2} = 100$ oder mehr ist, besteht der Dampf fast ausschlieſslich aus der Komponente A und es schlieſst daher die Dampfkurve sich fast den beiden Achsen an.

Derartige Gestalten der Kurven werden voraussichtlich auch bei Körperpaaren auftreten, wo A bei der Versuchstemperatur ein Gas ist, jedoch unterhalb seiner kritischen Temperatur. Bis jetzt sind aber derartige Kurven nicht bis zum Endpunkte fortgesetzt. Es wurde nur ein kleiner Teil der Kurve DE bestimmt, welche die Löslichkeit des betreffenden Gases unter steigenden Drucken bei konstanter Temperatur angiebt. Bei Gasen, die durch das Lösungsmittel nicht oder wenig molekular geändert werden, stimmt der Anfang der Kurve mit der Lage in

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **36**, 60 (1900). — [2]) Ibid. 2, 353 (1888). Umgerechnet von Linebarger, Journ. Amer. Chem. Soc. **17**, 699 (1895). — [3]) Phil. Mag. [5] **18**, 511 (1884).

Fig. 10, wo DE konkav zur x-Achse und oberhalb der Linie DC liegt. Dies geht hervor aus Versuchen von Woukoloff[1]) an Lösungen von CO_2 (A) in CS_2 oder $CHCl_3$ (B), und aus Ver-

Fig. 10.

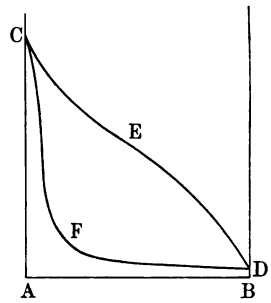
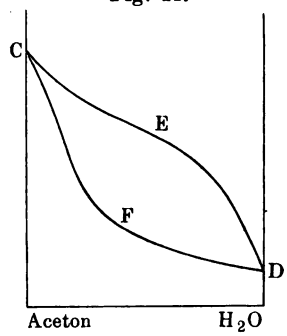


Fig. 11.



suchen von Setschenow[2]) und Khanikoff und Louguinine[3]) an CO_2 und H_2O.

Auch bei kleineren Verhältnissen $\frac{P_1}{P_2}$ kann die Fig. 10 auftreten. So hat die x_1-Kurve für Methylalkohol und Wasser nach Konowalow bei 65° einen deutlichen Inflexionspunkt, wiewohl hier $\frac{P_1}{P_2}$ nur 3,64 beträgt. Nach der Berechnung von Margules ergeben sich hier mittels Formel (5) Partialdruckkurven, die an ihren oberen Enden über eine grofse Strecke mit der Diagonale zusammenfallen.

Weiter ist eine ganze Serie derartiger Kurven für Temperaturen von 25 bis 60° von Taylor[4]) gefunden an Mischungen von Aceton mit Wasser, wo sowohl die Flüssigkeitskurve am Acetonende deutlich konvex, wie die Gaskurve konkav ist. Fig. 11 giebt schematisch die Lage bei 60°, wo $\frac{P_1}{P_2} = 5{,}8$, während dieser Wert bei $25° = 9{,}7$ ist.

---

[1]) Compt. rend. **108**, 674 (1889). — [2]) Ann. Chim. Phys. [6] **25**, 226 (1892). — [3]) Ibid. [4] **11**, 412 (1866). In den Gemischen mit CS_2 oder H_2O ist die Kurve nicht bis zu C fortzusetzen, weil sich hier zwei flüssige Schichten bilden. — [4]) Journ. of Physic. Chem. **4**, 360 (1900), siehe auch Schreinemakers, Zeitschr. f. Phys. Chem. **39**, 486 (1901).

9. Kurven mit einem Maximum.

In allen vorangehenden Beispielen sind wir immer nur solchen Flüssigkeitskurven begegnet, die — wiewohl oberhalb der Geraden liegend, welche die Ordinaten der Dampfdrucke der reinen Komponenten verbindet — dennoch über ihren ganzen Verlauf nur Drucke aufwiesen, die zwischen diesen beiden lagen. Wenn nun aber die Abweichungen ein bestimmtes Maſs überschreiten, kann sich der Fall zeigen, daſs an der Seite der flüchtigsten Komponente A die Totaldruckkurve anfängt zu steigen, daher die Kurve ein Maximum aufweist.

Damit diese Erscheinung eintreten kann, muſs also bei sehr kleinem Gehalte an B, dessen Partialdruck die Druckerniedrigung von A überwiegen. Die Partialdruckkurve von B muſs daher eine starke Abweichung von der Diagonale zeigen, wenn das Verhältnis $\frac{P_1}{P_2}$ sehr groſs ist.

Bei kleineren Werten von $\frac{P_1}{P_2}$ kann ein Maximum bereits bei geringerem Grad von Abweichung eintreten, während schlieſslich bei Komponenten mit gleich groſsem Dampfdruck bereits die geringste Abweichung in positivem Sinne dazu genügt. Hiermit in Übereinstimmung sind Dampfdruckkurven mit einem Maximum meistens nur an Systemen beobachtet, bei denen das Verhältnis der Dampfdrucke der Komponenten ziemlich klein ist.

Wären beide Partialdruckkurven stets gleichförmig, so würde das Maximum bei Systemen mit $\frac{P_1}{P_2} = 1$ stets in der Mitte liegen. Bei gröſseren Werten für $\frac{P_1}{P_2}$ wird die Konzentration der Mischung, die den Maximumdruck aufweist, sowohl von $\frac{P_1}{P_2}$, als vom Grade der positiven Abweichung der Partialdruckkurven abhängen, doch scheint ersterer Einfluſs meistens zu überwiegen, und der Ort des Maximums wird desto näher an der Seite von A gefunden, je gröſser $\frac{P_1}{P_2}$ ist. Beispiele dafür finden sich in § 2,

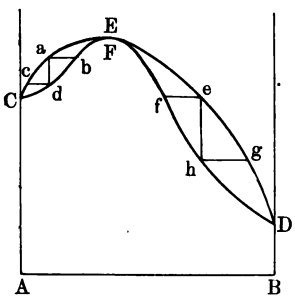
III, bei den Siedepunkten der Gemische, da diese meistens in gröfserem Umfange als die Dampfdrucke bei konstanter Temperatur studiert sind.

Schliefslich übt auch die Natur der Komponenten noch Einfluſs aus, denn Kurven mit Maximum sind vielfach beobachtet bei Systemen, deren eine Komponente oder beide im flüssigen Zustande associiert sind, und dieser Umstand wird auch die Lage der Partialdruckkurven beeinflussen.

Es war Konowalow, der gelegentlich seiner Untersuchungen auch zwei Beispiele fand, wobei Kurven mit einem Maximum auftreten, nämlich Wasser und Propylalkohol und Wasser-Buttersäure. Er erkannte zuerst, daſs im Maximum Flüssigkeit und Dampf gleiche Zusammensetzung haben, und hob die Besonderheiten bei der Destillation solcher Gemische, deren Kurve ein Maximum aufweist, klar hervor.

Das Verständnis ergiebt sich am leichtesten, wenn man auch die Gaskurve in der Zeichnung bringt, und ähnlich wie früher das Verhalten der Gemische aus der Lage der beiden Kurven ableitet.

Fig. 12.



Nach dem Satze von Konowalow, den wir bereits oben anführten (S. 14), müssen nämlich zum Kurventeile CE Dämpfe gehören, die reicher an B sind als die koexistierenden Lösungen, weil der Dampfdruck in diesem Teile durch Zusatz von B noch weiter steigt. Im Teile ED muſs aus derselben Ursache A im Dampf vorherrschen.

Zur Flüssigkeitskurve CE gehört also eine Gaskurve wie CF, zu DE DF. Im Punkte E, wo beide Teile der Flüssigkeitskurve zusammentreten, müssen also auch beide Teile der Gaskurve einander begegnen. Und weil der Übergang von der einen Konzentration zur andern sowohl in der flüssigen als in der Dampfphase auf graduellem Wege stattfindet, muſs F auch ein Maximum in der kontinuierlichen Gaskurve CFD sein. Beide Kurven haben also im Maximum eine gemeinsame horizontale Tangente.

Dieser Satz von Konowalow ist jedoch nur ein Specialfall der von Gibbs[1]) gegebenen Regel: „Bei gegebener Temperatur ist der Druck ein Maximum (oder Minimum), wenn die Zusammensetzung der Phasen gleich ist".

Hieraus läfst sich nun leicht das Verhalten aller Gemische bei isothermer Verdampfung oder Kondensation ableiten. Zur rechten Seite vom Maximum sehen wir z. B. (ganz analog wie S. 14), dafs bei gradueller Verdampfung einer Flüssigkeit e die rückständige Flüssigkeit alle Punkte von e bis g durchläuft, während der gebildete Dampf sich verschiebt von f bis h, wobei die Verdampfung total geworden ist. Also haben unter fortwährender Druckerniedrigung beide Phasen ihre Zusammensetzung geändert in der Richtung zur Komponente mit dem niedrigeren Drucke. Zur linken Seite des Maximums kommt man dagegen von a zu c und von b zu d, daher bewegt man sich in der Richtung zur Komponente mit dem gröfseren Dampfdrucke. Noch stärker äufsert sich der Gegensatz bei fraktionierter Destillation, wofür man (analog an der Betrachtung von S. 18) ableitet, dafs man bei fortwährender Wegführung des Dampfes aus Mischungen rechts vom Maximum als rückständige Flüssigkeit schliefslich die reine Komponente B bekommt, während der Dampf nach wiederholter Fraktionierung zuletzt die Zusammensetzung des Maximums erreicht. Aus Mischungen zur linken Seite bekommt man umgekehrt als rückständige Flüssigkeit zuletzt die reine Komponente A, als letztes Destillat zuletzt wieder die Zusammensetzung des Maximums. Im Maximum selbst wird die flüssige Mischung ohne Druckänderung vollständig verdampfen können und umgekehrt. Die Mischung verhält sich also wie ein einheitlicher Körper.

Wie wir in § 2, III sehen werden, haben diese einheitlich verdampfenden Mischungen auch einen konstanten Siedepunkt. Durch diesen Umstand irre geführt, hatten frühere Beobachter solcher konstant siedenden Gemische dieselben für chemische Verbindungen angesehen.

---

[1]) Siehe erstes Heft, S. 36.

Konowalow führte die für den gänzlich analogen Fall eines Druckminimums ausgeführten Versuche Roscoes (siehe § 2, IV, 6) als Beweis an, dafs die Zusammensetzung solcher Mischungen sich mit der Temperatur ändert. Somit bilden diese Mischungen in Wirklichkeit nicht monovariante Systeme einer Komponente, sondern nur „indifferente Punkte" in einem System zweier Komponenten, wie Duhem sie später bezeichnet hat[1]).

Konowalow brachte keine Bestimmungen der Dampfphasen zum Beweise seiner Auffassung bei, sondern deduzierte diese nur aus dem Verhalten seiner Wasser-Buttersäuremischung beim Sieden unter konstantem Druck. Er bekam bei 99,5° aus einer Mischung von 4 Mol.-Proz. Säure als endgültigen Dampf eine Mischung mit 6,4 Mol.-Proz., und als rückständige Flüssigkeit Wasser, wiewohl dieses eine viel gröfsere Dampfspannung hat als Buttersäure.

Später hat Winkelmann[2]) ein paar Bestimmungen der Konzentration des Dampfes beiderseits des Maximums gemacht am System Propylalkohol-Wasser, während Thorpe[3]) für das System Isopropylalkohol-Wasser die Anhäufung des leichter flüchtigen Alkohols in den flüssigen Rückständen bewies, wenn er längere Zeit Luft durchleitete (ein Prozefs, der mit isothermer Destillation gleichwertig ist), wodurch er zu gleicher Zeit bewies, dafs die für diese Mischung angenommenen Hydrate keine reelle Bedeutung haben.

Erst in der letzten Zeit sind mehrere Systeme vollständiger studiert worden, so dafs dafür die beiden Kurven angegeben werden können. Zuerst geschah dies durch Kuenen, aus dessen Untersuchungen über die Kondensation der Gemische $N_2O + C_2H_6$[4]), $C_2H_2 + C_2H_6$ und $CO_2 + C_2H_6$[5]) in der Nähe ihrer kritischen Temperaturen auch p, x-Kurven zu konstruieren sind. Wiewohl er auf den Umstand hinweist, dafs sich bei den drei Systemen Maxima vorfinden, die bis an die kritische Gegend fortbestehen, hat er diese nicht dargestellt. Auch wäre dafür eine Inter-

[1]) Siehe erstes Heft, S. 36. — [2]) Wied. Ann. 39, 1. — [3]) Journ. Chem. Soc. 71, 920 (1897). — [4]) Phil. Mag. [5] 40, 173 (1895). — [5]) Ibid. [5] 44, 174 (1897). Zusammengefafst in Zeitschr. f. phys. Chem. 24, 667 (1897).

polation seiner Versuchsresultate nötig, weil er die verschiedenen Mischungen nicht bei derselben Temperatur untersucht hat.

Lehfeldt[1]) hat dann zuerst zwei Systeme genau studiert; Zawidzki[2]) mehrere, während Quint[3]) ein System mit Maximumdruck in der Nähe der kritischen Gegend ausführlich untersuchte. Eine Übersicht giebt die folgende Tabelle, worin P_m den Druck im Maximum, x_m die Konzentration der weniger flüchtigen Komponente B in Mol.-Proz. angiebt, die das Maximum ergiebt.

Nr.	Temp.	Komponenten	P_1 und P_2	$\frac{P_1}{P_2}$	P_m	x_m	Beobachter
1	50°	Tetrachlorkohlenstoff Äthylacetat	306 mm 280 „	1,10	319	32,5	*Z*
2	50°	Äthyljodid Äthylacetat	353 „ 280 „	1,26	364	22	*Z*
3	50°	Methylal *Schwefelkohlenstoff*	588 „ 514 „	1,14	704	46	*Z*
4	50°	*Schwefelkohlenstoff* *Aceton*	514 „ 343 „	1,50	655	33	*Z*
5	70°	Toluol *Essigsäure*	200 „ 140 „	1,43	225	27	*Z*
6	50°	Benzol *Alkohol*	271 „ 220 „	1,23	407	38	*L*
7	50°	*Alkohol* Toluol	220 „ 93 „	2,36	250	27	*L*
8	25,4°	Chlorwasserstoff Äthan	48,5 Atm. 42 „	1,16	59,5	45	*Q*

Zawidzki prüfte die von ihm bestimmten Kurven an der Formel von Duhem-Margules, und bekam sogar für die Systeme mit Komponenten, die in flüssiger Form associiert sind (cursiv gedruckt), gute Übereinstimmung. Bei Nr. 5, wo auch der Dampf

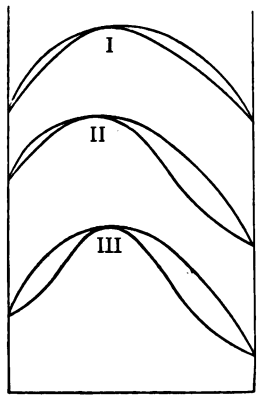
[1]) Phil. Mag. [5] 46, 42 (1898). — [2]) l. c. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 29, 14 (1901).

anomal ist, gelang es nur dann, ziemlich gute Übereinstimmung zu bekommen, wenn der Satz gesondert für einfache und Doppelmolekeln der Essigsäure angewandt wurde.

Quint wandte seine Ergebnisse zur Prüfung mehrerer Punkte der van der Waalsschen Theorie an.

Die Tabelle zeigt, daſs — wie zu erwarten — die meisten Systeme, bei denen ein Druckmaximum zur Beobachtung kam, aus Komponenten bestehen, deren Dampfdruckverhältnis $\frac{P_1}{P_2}$ nicht stark von eins abweicht. In Übereinstimmung hiermit liegen die Maxima ziemlich weit vom Rande, wiewohl alle näher bei A als bei B ($x_m < 50$). Bei den ziemlich kleinen Werten für $\frac{P_1}{P_2}$, die wir hier antreffen, fällt der Einfluſs dieser Gröſse auf die Lage des Maximums nicht sehr ins Auge, da jetzt der verschiedene Grad der Abweichung der Partialdruckkurven noch zu sehr ins Gewicht fällt. Diese Partialdruckkurven weichen bei Nr. 1 und 2 äuſserst wenig von der Diagonale ab, dadurch ist das Maximum auch sehr schwach; bei 3 und 4 viel mehr, daher ein mehr prononciertes Maximum.

Fig. 13.



In allen angeführten Beispielen ist die Flüssigkeitskurve in allen Punkten konkav. Was die Gaskurve betrifft, finden sich die drei in Fig. 13 verzeichneten Typen. Typus I, wobei auch die beiden Teile der Gaskurve ganz konkav sind, kommt bei Nr. 1 und 8 vor; Typus II, wobei die Gaskurve zur linken Seite konkav ist, rechts dagegen einen Inflexionspunkt zeigt und konvex an die Ordinatenachse anschlieſst, vielleicht bei Nr. 2, 3 und 5; Typus III, wo beide Kurventeile einen Inflexionspunkt zeigen, bei Nr. 4, 6 und 7.

van der Waals[1]) hat (für normale Stoffe) die Bedingungen

[1]) Kontinuität 2, 159.

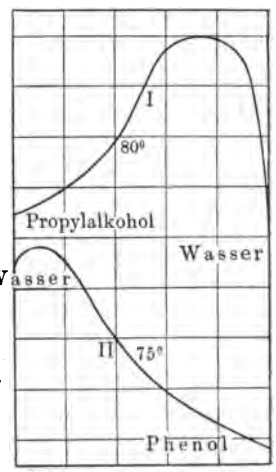
für diese Lagen aus seiner Theorie abgeleitet. Im allgemeinen kann man sagen, daſs man, je mehr der Maximaldruck von den Dampfdrucken der Komponenten verschieden ist, von Typus I zu II und III übergeht.

Die Flüssigkeitskurve zeigt in diesen Beispielen stets eine konkave Gestalt. Dasselbe ist auch der Fall bei den meisten übrigen Beispielen, die früher untersucht sind, ohne Bestimmung der Gaskurve, wie bei den folgenden:

Temp.	Komponenten	P_1 und P_2 mm	$\frac{P_1}{P_2}$	P_m	x_m	Beobachter
16°	*Schwefelkohlenstoff* Chloroform	265 169	1,59	270	3	Guthrie [1]
19°	Äther *Schwefelkohlenstoff*	432 284	1,52	433	20	„
19°	*Schwefelkohlenstoff* *Alkohol*	286 41	7,0	312	30	Bussy und Buignet [2]
80°	*Wasser* *Buttersäure*	353 27,5	12,8	359	12	Konowalow

Daneben giebt es auch Beispiele, wo der eine Ast der Kurve konvex anfängt. Hierzu gehört die Konowalowsche Kurve für Propylalkohol und Wasser (Fig. 14 gilt bei 80°). Dieselbe Besonderheit zeigt auch die Kurve für Wasser und Phenol [3], z. B. bei 75° (Fig. 14). Beide Systeme enthalten aber anomale Stoffe, und dabei ist die Gestalt der Kurve, was Konkavität oder Konvexität betrifft, in hohem Maſse von der Molekulargröſse abhängig, in der man die Konzentration der Mischungen ausdrückt. So ist die Kurve von Konowalow in

Fig. 14.



[1]) Phil. Mag. [5] 18, 495 (1884). — [2]) Compt. rend. 59, 673 (1864). — [3]) van der Lee, Zeitschr. f. phys. Chem. 33, 930 (1900) und Schreinemakers, ibid. 35, 464 (1900).

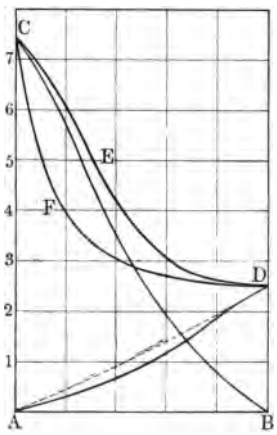
seiner eigenen Zeichnung ganz konkav, weil er mit Gewichtsprozenten rechnet. Über die Möglichkeit von Kurven mit Maximum, die an einer oder an beiden Seiten konvex anfangen, giebt die Theorie von van der Waals Betrachtungen für den Fall normaler Stoffe [1]).

Wie Guthrie zuerst bemerkt hat, sind die Systeme, welche einen Maximumdruck aufweisen, durch Wärmeabsorption und Ausdehnung bei der Mischung in flüssigem Zustande gekennzeichnet. van der Waals kommt für normale Stoffe aus seiner Theorie zu derselben Bedingung.

10. Negative Flüssigkeitskurven.

Im Vorigen betrachteten wir Flüssigkeitskurven, die in ihrem ganzen Verlaufe oberhalb der Geraden, welche die Dampfdrucke der beiden Komponenten verbindet, gelegen waren. Sie resultierten aus Partialdruckkurven, welche ebenso in positivem Sinne von derjenigen Diagonale abwichen, die den Verlauf des Partialdrucks für den Fall ausdrücken würde, dafs das Raoultsche Gesetz für alle Konzentrationen gültig bliebe.

Fig. 15.



Sind dagegen die Partialdrucke immer kleiner, dann liegt die Partialdruckkurve unterhalb der Diagonale. Sie mufs aber notwendig an ihrem oberen Ende damit zusammenfallen, und kann also nicht anders als zuerst konkav, und später konvex sein, wie die Kurven CB und DA in Fig. 15. Wie gering auch die Abweichung sein möge, immer resultiert aus der Summierung der beiden Partialdruckkurven eine Totaldruckkurve, die gänzlich unterhalb der Geraden CD liegt, also eine negative Kurve. Man findet leicht durch graphische Konstruktion, dafs bei geringer Abweichung die Flüssigkeitskurve

[1]) Siehe Kohnstamm, l. c., S. 23.

über ihren ganzen Verlauf konvex zur Abscissenachse ist, während der Charakter der Gaskurve noch sehr nahe übereinstimmt mit der Hyperbelgestalt (Fig. 2), welche gilt, wenn die Flüssigkeitskurve eine Gerade ist. Vielleicht gehört hierzu das System: Chloroform-Toluol von Linebarger, bei 35°, doch sind die Daten zu gering an Zahl. Aus den Siedekurven (siehe S. 64) läfst sich ableiten, dafs vielleicht auch das System Chloroform und Benzol hierher gehört. Sobald die Abweichung der Partialdruckkurven unterhalb der Diagonalen ein wenig stärker wird, so wird das Ansteigen der Flüssigkeitskurve von D aus nur sehr schwach, während sie am Ende bei C nahezu zusammenfällt mit der Teildruckkurve für A. Ein solcher Fall ist in Fig. 15 gezeichnet, wo $\frac{P_1}{P_2} = 3$ angenommen ist. Die Flüssigkeitskurve wird dadurch am oberen Ende konkav, am unteren konvex. Zu gleicher Zeit nähert sich die Gaskurve am unteren Ende stark der Flüssigkeitskurve.

Ein erstes Beispiel, wobei die Flüssigkeitskurve sehr genau mit Fig. 15 übereinstimmt, bietet das System Äther-Chloroform bei 33° nach Bestimmungen von Kohnstamm und van Dalfsen [1]). Aus Schreinemakers Versuchen [2]) läfst sich eine ähnliche Kurve für Aceton-Phenol bei 55° ableiten, und Gerlach [3]) fand eine solche bei 100° für Wasser-Glycerin. Weiter werden dazu gewifs viele Systeme aus leicht löslichen Gasen und Wasser oder anderen Lösungsmitteln gehören, siehe S. 47. Und schliefslich kommen gröfsere oder kleinere Teile solcher Kurven bei vielen Salzlösungen vor. Denn nach den neueren Untersuchungen von Tammann [4]), Dieterici [5]) und Smits [6]) sinkt der Dampfdruck des Wassers (derjenige des Salzes kann bei Temperaturen unterhalb 100° vollkommen vernachlässigt werden) bei vielen Salzen viel stärker, als der Konzentration der Salze proportional wäre. Daher fängt die

---

[1]) Proc. Kon. Akad. Wet. Amsterdam 1901, S. 156; siehe auch Guthrie, l. c. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 39, 500 (1902). — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 24, 106 (1885), nach Umrechnung auf Mol.-Proz. — [4]) Mém. Acad. Pétersbourg 35, 107 (1887). — [5]) Wied. Annal. 51, 500 (1891); 57, 495 (1896); 60, 523 (1897). — [6]) Zeitschr. f. phys. Chem. 39, 385 (1901).

Kurve mit einem konkaven Teile, wie CE in Fig. 15, an, wenn C dem Dampfdrucke des Wassers entspricht. Dasselbe läfst sich auch aus den Siedepunktskurven Kahlenbergs[1]) und Biltzs[2]) ableiten (siehe S. 67). Könnten die Kurven genügend weit verfolgt werden, so würden sie bei hoher Salzkonzentration ganz sicher auch einen Teil wie ED aufweisen, da der Dampfdruck bei konzentrierten Salzlösungen äufserst gering wird. Bei 0° bis 100° ist dieser Teil meistens nicht zu realisieren, weil die Lösungen lange zuvor ihren Sättigungsgrad in Bezug auf festes Salz erreichen. Einzelne Salze: Nitrate, $KClO_3$ und $HgCl_2$ machen eine Ausnahme, da hier die Kurve von C aus sofort konvex verläuft, während Smits und Biltz bei Alkalichloriden und Schwefelsäure und Kahlenberg bei vielen Sulfaten in ziemlich kleinen Konzentrationen (unterhalb 1 und 2 Mol.-Proz.) auch zuerst einen kleinen konvexen Anfang gefunden haben. Die interessanten Fragen, welche sich hieran für die Theorieen der verdünnten Lösungen knüpfen, sind speciell von Kahlenberg, Smits und Biltz erörtert worden.

11. Kurven mit einem Minimum.

Dafs bei Mischungen zweier Komponenten, deren Flüchtigkeit nicht zu viel verschieden ist, so wenig negative Flüssigkeitskurven aufgefunden sind, liegt wohl an dem Umstand, dafs bei etwas gröfserer Abweichung der Teilkurven von der Richtung der Diagonale die Totaldruckkurve sehr leicht von D aus abzusteigen anfängt, wodurch eine Kurve mit einem Minimum entsteht. Dies geschieht begreiflicherweise um so leichter, je mehr P_1 und P_2 sich nähern. Bei völliger Gleichheit dieser beiden Drucke genügt dazu die geringste negative Abweichung der Teildruckkurven.

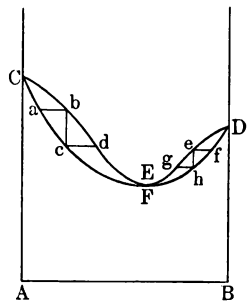
Es war wieder Konowalow, der zuerst eine Kurve mit einem Minimum auffand, und erkannte, dafs in diesem Punkte Flüssigkeit und Dampf gleich zusammengesetzt sind. Nach dem, was bei den Kurven mit Maximum bemerkt wurde, ist es selbstver-

[1]) Journ. of phys. Chem. 5, 339 (1901). — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 40, 185 (1902).

ständlich, dafs die Gaskurve CFD die in der Fig. 16 verzeichnete Lage haben mufs.

Daraus folgt, dafs die Erscheinungen bei der Verdampfung im Gegensatz mit denjenigen stehen, die sich bei den Kurven mit Maximum zeigen. Bei gradueller Verdampfung in gemeinsamem Raume verschieben sich Flüssigkeit und Dampf in der Richtung zum Minimum:

Fig. 16.



$$e - g, \quad f - h, \quad b - d, \quad a - c.$$

Bei fraktionierter Destillation wird dieser Prozefs vervollständigt und so bekommt man als rückständige Flüssigkeit von beiden Seiten her die Konzentration des Minimums, während durch wiederholte Fraktionierung des kondensierten Dampfes aus Lösungen rechts vom Minimum die reine Komponente B, aus denjenigen zur linken Seite die Komponente A erhalten wird. Die Flüssigkeit im Minimumpunkt verdampft dagegen ohne Änderung ihrer Zusammensetzung und ohne Druckänderung: sie verhält sich also wieder scheinbar einheitlich.

Nur sehr wenige Beispiele sind bis jetzt einigermafsen vollständig studiert worden und merkwürdigerweise kommen darunter fast gar keine Systeme vor, die aus normalen Stoffen bestehen. van der Waals[1]) meint sogar, dafs es ernstlich zu bezweifeln ist, ob ein Minimum bei Gemischen normaler Stoffe jemals vorkommen wird. Die Kurve für Äther und Chloroform (S. 41) scheint jedoch zu beweisen, dafs diese Meinung einseitig ist, denn bei diesem System wird voraussichtlich bei Temperaturänderung an der Seite des Chloroforms (bei D) ein Minimum auftreten. Auch ist ein solches von Zawidzki sehr deutlich beim System: Aceton-Chloroform beobachtet, wobei Association oder chemische Wirkung vermutlich nicht auftreten.

Die meisten Beispiele, bei denen das Auftreten eines Minimums festgestellt ist, sind jedoch solche, für die auf die eine oder andere

[1]) Kontinuität 2, 151.

Weise wahrscheinlich gemacht ist oder feststeht, daſs darin zwischen den beiden Arten der Molekeln eine Wechselwirkung stattfindet, die zu Druckerniedrigung führt. Bis jetzt sind zweierlei solcher Wirkungen bekannt; erstens die Ionisation und zweitens die Bildung verbundener Molekeln. Die Ionisation, wie sie z. B. bei den wässerigen Lösungen flüchtiger Säuren auftritt, läſst einen gröſseren oder kleineren Anteil derselben in den Zustand von Ionen übergehen, deren Partialdruck gleich Null gesetzt werden kann; während umgekehrt auch die Erniedrigung des Partialdruckes des Wassers durch die Vermehrung der Anzahl Teilchen, die eine Folge der Ionisation ist, vergröſsert wird. Ebenso erniedrigend wirkt die Bildung verbundener Molekeln, weil im allgemeinen chemische Verbindung mit Erniedrigung des Dampfdruckes Hand in Hand geht. Dieser Umstand kann z. B. seinen Einfluſs ausüben bei Mischungen wie Schwefelsäure und Wasser, Essigsäure und Pyridin u. dergl.

Bei allen Mischungen, wo das Auftreten eines Minimums beobachtet ist, wurde — soweit untersucht — stets die Wechselwirkung durch deutliche Wärmeentbindung und Kontraktion bei der Mischung im flüssigen Zustande angedeutet.

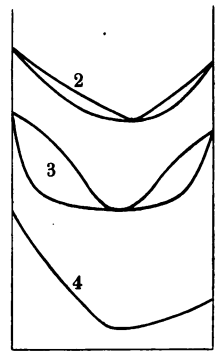
Es seien zuerst die wenigen Beispiele angeführt, für die eine oder beide Kurven völlig bekannt sind.

Nr.	Temp.	Komponenten	P_1 und P_2 mm	$\frac{P_1}{P_2}$	P_m	x_m	Beobachter
1	100°	*Wasser* *Ameisensäure*	760 740	1,03	585	53	Konowalow
2	35°	*Aceton* Chloroform	344 293	1,17	248	62	Zawidzki
3	80°	Pyridin *Essigsäure*	239 206	1,16	85	50	„
4	80°	SO_3 H_2O	3040 355	8,56	0	50	Knietsch[1])

[1]) Berl. Berichte 34, 4110 (1901). Die Bestimmungen der Dampfdrucke gehen von 20 bis 100°.

In den Beispielen Nr. 1, 2 und 4 haben die beiden Teile der Flüssigkeitskurve CE und ED konvexe Gestalt, von unten gesehen; bei Nr. 3 haben beide einen Inflexionspunkt, jeder Teil für sich etwa die Gestalt wie die Kurve CD, Fig. 15. In Nr. 2 und 3 (siehe Fig. 17) ist auch die Gaskurve bestimmt, welche ganz konvex ist und bei Nr. 3 in ihrem unteren Teile von sehr flacher Gestalt, so daſs bereits nahe am Minimum die zugehörige Gaskonzentration sehr stark von derjenigen der Flüssigkeit abweicht. Dasselbe ist auch bei Nr. 4 der Fall, wo das Minimum ganz in der Nähe der Zusammensetzung H_2SO_4 liegt, und die Lösungen zur linken Seite einen Dampf mit groſsem Überschuſs an SO_3, diejenigen zur rechten Seite (S. 46) einen solchen mit H_2O-Überschuſs liefern. Das Minimum ist hier so stark ausgesprägt, und verschiebt sich so wenig mit der Temperatur, daſs hierin wohl ein Beweis zu sehen ist, daſs flüssiges H_2SO_4 fast[1]) ganz aus Molekeln dieser Zusammensetzung besteht. Wäre dies gänzlich der Fall, so wäre jede Hälfte der Kurve 4 eine besondere Kurve mit den Komponenten $SO_3 + H_2SO_4$ und $H_2SO_4 + H_2O$.

Fig. 17.



Zawidzki hat die Formel von Duhem-Margules an Nr. 2 bestätigt gefunden. In Fällen wie Nr. 3 und 4 aber, wo neben Association noch chemische Bindung im flüssigen Zustande auftritt, ist keine einfache Beziehung mehr zu erwarten.

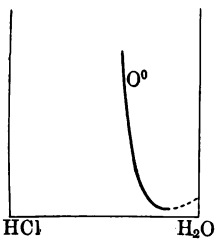
Die übrigen vorhandenen Daten über p, x-Kurven mit Minimum betreffen ausschlieſslich Gemische von Säuren mit Wasser, und geben wegen der äuſserst geringen Gröſse des Minimumdruckes meistens nur den Teil der Kurve an der Seite der flüchtigsten Komponente.

So hat Roscoe[2]) die Totaldrucke der Salzsäurelösungen bei 0° gemessen von 23,5 bis 31 Mol.-Proz. HCl, und dafür eine in

[1]) Eine mehr eingehende Spekulation über diesen Punkt findet sich bei Sackur, Zeitschr. f. Elektroch. 8, 81 (1902). — [2]) Lieb. Ann. 112, 327 (1859).

ihrem unteren Teile stark konvexe Kurve gefunden (Fig. 18). Das Minimum bei 14 Mol.-Proz. fällt fast mit der x-Achse zusammen; der nach der H_2O-Seite aufsteigende Teil ist unbekannt. Dieselbe Form habe ich[1]) für die Dampfdruckkurven von HBr-Lösungen bei — 25° bis 0° gefunden. Auch die Teildruckkurve der Salzsäure, die in letzterer Zeit von Allan[2]), Dolezalek[3]) und Gahl[4]) gemessen wurde, hat für den Teil zur linken Seite des Minimums genau dieselbe Gestalt, da hier der H_2O-Gehalt im Dampf fast Null ist.

Fig. 18.



Umgekehrt ist bei den Schwefelsäurelösungen der Totaldampfdruck für Lösungen mit 0 bis 50 Mol.-Proz. SO_3 fast völlig dem partiellen Drucke des Wasserdampfes gleich, welcher von Regnault[5]), Dieterici[6]) und Soret[7]) zwischen 5 und 95° bestimmt ist. Dolezalek und Gahl versuchten beim System HCl + H_2O die Partialdrucke des H_2O, beim System H_2O + H_2SO_4 diejenigen des H_2SO_4, welche praktisch nicht bestimmt sind, mittels der Formel von Duhem aus dem anderen Partialdruck zu berechnen.

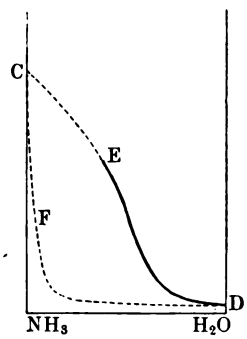
Obschon es schwierig ist, die genaue Lage der Kurve bei solchen äufserst geringen Drucken zu bestimmen, läfst sich die Konzentration der Mischung im Minimumpunkt ziemlich leicht feststellen. Roscoe hat sich zu einer Zeit, wo die Bedeutung des Minimums noch im Dunkeln lag, grofses Verdienst durch die experimentelle Bestimmung dieser Konzentration an vielen Säurelösungen erworben, indem er bei konstanter Temperatur Luft durchführte, bis sich die rückständige Flüssigkeit nicht mehr änderte. Diese Methode führt sehr rasch zum Ziel und läfst ziemlich grofse Mengen der gesuchten Lösung übrig bleiben in allen Fällen, wo der Minimumdruck sehr klein ist, weil dabei

[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **4**, 102 (1885). — [2]) Journ. of Phys. Chem. **2**, 120 (1898). — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, 327 (1898). — [4]) Ibid. **33**, 178 (1900). — [5]) Ann. Chim. Phys. [3] **15**, 179 (1845). — [6]) Wied. Ann. **62**, 616 (1897). — [7]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 272.

immer in seiner Nähe Dampf und Lösung sehr stark voneinander abweichen. Alles dieses folgt jetzt sehr leicht aus der Betrachtung von Fig. 16. Später hat man dieselbe Methode zur Bestimmung von Partialdrucken benutzt, indem man ein bekanntes Luft-(oder Knallgas-)volum benutzte und eine der mitgeführten Komponenten analytisch bestimmte (HCl z. B.).

Alle die Gase, deren Lösungen einen Minimumdruck aufweisen, können durch einen Strom eines inerten Gases nicht vollständig ausgetrieben werden. Nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse wird die Ursache des Druckminimums in der stattfindenden Ionisation gesucht. Doch mufs hierbei in Betracht gezogen werden, dafs bei geringem Grade der Ionisation das Minimum wegfällt, und ein solches Gas wieder in die Kategorie der austreibbaren tritt. So steht es z. B. mit Gasen wie H_2S, NH_3, SO_2 und einzelnen Aminen. Hier mufs also die Druckkurve der Lösungen von der Seite des Wassers sofort ansteigen, wiewohl sie bei NH_3 und SO_2 nach den Untersuchungen von Roscoe und Ditmar[1]), Sims[2]) und Watts[3]) doch am unteren Ende, wenigstens bei 0° und wenig höheren Temperaturen, sehr flach verläuft, und daher Ähnlichkeit mit der Kurve für HCl zeigt. Am oberen Ende zeigt sie eine Neigung, konkav zu werden, und falls sie bis zur Verflüssigung des reinen Gases fortgesetzt werden kann, würde also wohl eine Kurve, wie Fig. 19 skizziert ist, erhalten werden, welche viel Ähnlichkeit mit der Flüssigkeitskurve Fig. 15 zeigt. Die Gaskurve wird hier aber wegen der sehr grofsen Werte von $\frac{P_1}{P_2}$ sich fast an die Achsen anschliefsen. (Bei SO_2 und HCl besteht insofern ein Unterschied, als die Flüssigkeitskurve durch das Auftreten einer zweiten flüssigen Schicht unterbrochen wird.)

Fig. 19.



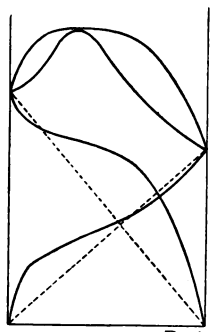
[1]) Lieb. Ann. **112**, 349 (1859). — [2]) Ibid. **118**, 345 (1861). — [3]) Ibid., Suppl. **3**, 227 (1865).

12. Kompliziertere Formen der Kurven.

Aufser den bis jetzt betrachteten Kurven sind noch kompliziertere Formen derselben denkbar. So würde bei nahezu gleichen Werten für P_1 und P_2 und bei grofser positiver Abweichung der Partialdruckkurven von der Richtung der Diagonalen eine Totaldruckkurve resultieren können mit zwei Maxima und einem dazwischen liegendem Minimum, und umgekehrt bei starker negativer Abweichung eine Kurve mit zwei Minima und dazwischen liegendem Maximum. Diese von Ostwald [1]) für möglich erachteten Kurven sind nach van der Waals [2]) wenigstens an normalen Stoffen unmöglich, weil dabei nur ein Maximum oder ein Minimum vorkommen kann.

Aufserdem ist bei den Partialdruckkurven noch der Fall möglich, dafs dieselben teilweise unterhalb, teilweise oberhalb der Diagonale liegen. Im allgemeinen wird dadurch die Totaldruckkurve eine unregelmäfsige Gestalt bekommen, teilweise positiv und negativ sein können, und möglicherweise auch ein Maximum neben einem Minimum, oder zwei Maxima mit einem Minimum oder auch umgekehrt, erlangen. Ein erstes Beispiel solcher Partialdruckkurven hat Zawidzki beim System Wasser-Pyridin angetroffen, das sicher anomal ist, und dessen Verhalten schematisch durch Fig. 20 dargestellt wird. Wegen der geringen negativen Abweichung der Partialdruckkurven bleibt hier jedoch die Totaldruckkurve noch über ihren ganzen Verlauf positiv. Das einzige Beispiel einer Kurve mit mehr als einem ausgezeichneten Punkte würde nach Caubet [3]) sich bei mehreren Temperaturen am System CH_3Cl — SO_2 vorfinden, was um so mehr befremdet, als vermutlich beide Komponenten im flüssigen Zustande normal

Fig. 20.



[1]) Lehrbuch 2, 2, 618. — [2]) Kontinuität 2, 19, 20. — [3]) Compt. rend. 131, 108 (1900) und Liquéfaction des mélanges gazeux. Thèse. Paris, Hermann 1901; oder Zeitschr. f. physik. Chemie 40, 257 (1902).

sind. Versucht man aber aus den Daten des Verfassers Isothermen darzustellen, so bekommt man sehr unregelmäfsige Flüssigkeitskurven mit zwei Maxima und einem Minimum, während die Gaskurve gänzlich von der dazu passenden Gestalt abweicht. Wahrscheinlich liegen hier also Versuchsfehler vor.

13. Beziehungen der p, x-Kurven zum Chemismus in Dampf und Flüssigkeit.

Im Vorigen haben wir — soweit die untersuchten Beispiele dazu Gelegenheit boten — die möglichen Kurvenlagen systematisch betrachtet. Es ist nun für den Chemiker aufserordentlich nützlich, sich darüber zu orientieren, inwieweit diese Kurvenlagen etwas aussagen über die Art des Molekularzustandes im Dampf und in der flüssigen Phase.

Es ergiebt sich nun, dafs geradlinige Flüssigkeitskurven mit zugehöriger hyperbelförmiger Gaskurve nur auftreten können, wenn beide Komponenten in beiden Phasen normal bleiben. Positive Flüssigkeitskurven von allerlei Gestalt, einschliefslich solcher mit einem Maximum, können aber sowohl bei normalen Komponenten auftreten, als wenn eine oder beide entweder in flüssiger oder auch in gasförmiger Gestalt teilweise associiert sind.

Was die negativen Kurven, speciell solche mit einem Minimum betrifft, so sind viel zu wenig normale Mischungen studiert, um mit Sicherheit einen Schlufs zu ziehen. Doch scheint wenigstens ein starkes Minimum nur bei solchen Mischungen aufzutreten, deren eine Komponente sich ionisiert, oder wo chemische Bindung im flüssigen Zustande wahrscheinlich ist, während die bekannten Beispiele zeigen, dafs Association der Komponenten hierfür nicht im Wege steht. Aus der blofsen Gestalt der Kurven ist also nur wenig Sicheres abzuleiten, und für den Fall des Minimums können mehrere Ursachen zu gleicher Zeit bestehen, zwischen denen aus der Gestalt der Kurve keine Entscheidung zu bringen ist.

Die qualitative Betrachtung der Kurven kann also höchstens einen Fingerzeig für die Natur der Mischungen geben, und quantitative Berechnungen müssen dazukommen, um zu sehen, ob die

beobachteten Kurven sich mit den über die Natur der Mischungen gemachten Annahmen vertragen.

Die Vielseitigkeit der Probleme, die hier vorhanden sind, ist aufserordentlich grofs, denn es kann, soviel wir wissen:

a) Ionisation in der flüssigen Phase stattfinden mit der Komponente A oder B oder mit beiden;

b) Association von A oder B oder beiden stattfinden in der Lösung oder auch im Dampf;

c) Verbindung in der Lösung oder auch im Dampf;

während überdies a und b, a und c, b und c, und a, b, c zu gleicher Zeit auftreten können.

Je verwickelter der Molekularzustand in Dampf und Lösung ist, desto mehr unabhängige Wege werden nötig sein, erstens um zu plausibelen Annahmen darüber zu gelangen, dann um diese am Verhalten der Mischungen zu prüfen.

Die p, x-Kurven bieten also nur eines der vielen Mittel, die dazu dienen können. Glücklicherweise kann in vielen Fällen über den Molekularzustand der Dampfmischung durch Analyse, Dichte u. s. w. Auskunft erhalten werden, so dafs die hauptsächliche Schwierigkeit in der Bestimmung des Molekularzustandes der flüssigen Mischungen liegt.

Hierfür hat man nun bis jetzt nur Wege gefunden, die aus der Theorie der verdünnten Lösungen abgeleitet sind, und demgemäfs auch nur für solche zutreffen.

Die Duhem-Margulessche Beziehung kann wohl dazu dienen, um den Partialdruck einer Molekelgattung im Dampfe zu berechnen, wenn der andere bekannt ist, und kann eventuell dazu mit Vorteil benutzt werden, wenn die direkte Bestimmung unmöglich ist (siehe S. 46) — sie lehrt uns aber nichts über den Zustand der Lösung, die den Dampf aussendet.

Mithin ist die Beurteilung des Zustandes der flüssigen Mischungen anomaler Stoffe bei mittleren Konzentrationen noch immer ein unzugängliches Problem, aber es wird hoffentlich die weitere Entwickelung der Theorie von van der Waals den Weg zur Lösung eröffnen. Dieser Weg kann aber noch sehr lang sein.

Was nun die verdünnten binären Lösungen betrifft, so haben die ausgedehnten Untersuchungen über Ionisation, Association und Verbindung in den Lösungen, welche durch die Theorie der verdünnten Lösungen veranlafst worden sind, sich auch mit der Betrachtung der Verhältnisse zwischen Lösung und Dampf beschäftigt.

Die Fälle, bei denen dies in gröfserem Umfange stattgefunden hat, sind die der wässerigen Lösungen von Elektrolyten, wo die Dampfdruckerniedrigung des Wassers als Mittel benutzt worden ist, um den Ionisationsgrad zu bestimmen. Die verfeinerten Methoden der letzten Zeit (siehe S. 41) haben jedoch sogar in diesem vielbetretenen Gebiete gezeigt, dafs die Schlufsfolgerungen, welche man aus der Dampfdruckkurve für den Zustand des gelösten Stoffes abzuleiten wünschte, noch lange nicht feststehen.

Diese Kategorie ist nun der einfachst mögliche Grenzfall, weil praktisch nur die eine Komponente im Dampf anwesend ist. Über die weit interessanteren Fälle, wo beide Komponenten im Dampf vorkommen, sind erst in der letzten Zeit einige Versuche angestellt worden.

Hierzu gehört die Untersuchung von Allan[1]) über die Partialdruckkurve der Salzsäure in ihren wässerigen Lösungen, welche zu dem unbefriedigenden Resultate führte, dafs die Abweichungen vom Henryschen Gesetz nicht durch den gewöhnlich angenommenen Ionisationsbetrag erklärt werden konnten. Speciell für Lösungen von NH_3 und Aminen, wo neben Ionisation auch Hydratierung auftreten kann, sind diese Fragen von verschiedener Seite studiert, so von Hantzsch und Sebaldt[2]), Gaus[3]), Goldschmidt[4]), während Hantzsch und Vagt[5]) dabei auch CO_2 und Brom und Jod betrachteten. Es wurde dabei versucht, aus der Änderung des Teilungskoeffizienten des betreffenden Gases zwischen Lösung und Dampf, entweder durch Änderung der Temperatur, der Konzentration oder des Lösungsmittels,

[1]) Journ. of Phys. Chem. 2, 120 (1898). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 30, 258 (1899). — [3]) Zeitschr. anorgan. Chem. 25, 236 (1900). — [4]) Ibid. 28, 97 (1901). — [5]) Zeitschr. f physik. Chemie 38, 705 (1901).

über die Konstitution dieser Lösungen Schlüsse zu ziehen. Die Resultate sind jedoch noch sehr unsicher.

Noch verwickelter wird die Sache, wenn zu gleicher Zeit Gleichgewichte im Dampf auftreten. Wohl hat Nernst[1]) gezeigt, wie man diese einfach behandeln kann, wenn man seinen „Verteilungssatz" annimmt, nach welchem für jede Molekulargattung bei konstanter Temperatur ein konstantes Teilungsverhältnis zwischen Lösungsmittel und Gasraum obwaltet, unabhängig von der Gegenwart anderer Molekelgattungen. Dieser Satz wäre auch gültig, wenn zwischen den verschiedenen Molekeln chemische Wirkung stattfindet. Leider hat sich seine Untersuchung auf einen Fall beschränkt, nämlich an verdünnten Lösungen von Essigsäure in Benzol, und er hat nur gezeigt, dafs die Proportionalität in diesem Falle zwischen einfachen Molekeln der Essigsäure im Dampf und in der Lösung besteht, und selbst unterlassen zu prüfen, ob der anwesende Maximaldruck[2]) herauskommt, wenn man auch die Doppelmolekeln in Betracht zieht.

Weitere Bestätigungen dieses wichtigen Satzes an anderen Systemen, die ähnliche Gleichgewichte zeigen, liegen nicht vor[3]). Auch ist bis jetzt der Satz nicht einmal an Systemen geprüft, wo mit Sicherheit chemische Verbindung zwischen den beiden Komponenten im Dampfe eintritt; das ist um so mehr zu bedauern, da in allen diesen Fällen eine Beziehung zwischen den Gleichgewichtskonstanten im Dampf und in der Lösung und den Löslichkeitskoefficienten der verschiedenen Molekulargattungen[4]) bestehen mufs.

Nur für ein einziges derartiges System sind Dampfdruckkurven bestimmt, nämlich für die Gemische aus Methyläther und Salzsäure. Friedel[5]) entdeckte, dafs hierbei eine einheitlich verdampfende Flüssigkeit auftritt, die bei 2° etwa die Zusammen-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 8, 129 (1891). — [2]) Weil Nernst alle Drucke nur aus anderen Beobachtungen berechnet hat, ist der ganze Beweis seines wichtigen Satzes sehr dürftig. — [3]) So hat Cundall bei seinen Versuchen über die Dissociation des N_2O_4 in mehreren Lösungsmitteln (Journ. Chem. Soc. 1891, S. 1076) dem Dampfe keine Aufmerksamkeit gewidmet. — [4]) Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 137 (1891) und Ostwald, Lehrbuch 2, 2, 603. — [5]) Bull. Soc. Chim. [2] 24, 160, 241 (1875).

setzung $1.2(CH_3)_2O.HCl$ hat, während er aus dem Verhalten des Dampfes schlofs, dafs darin teilweise eine Verbindung $(CH_3)_2O.HCl$ enthalten ist. Wegscheider[1]) bekräftigte diese Annahme durch eine Umrechnung von Friedels Dampfdichtebestimmungen. Kuenen[2]) hat nun jüngst Versuche über die Kondensation der Gemische beider Gase gemacht, woraus sich entnehmen läfst, dafs bei allen zugänglichen Temperaturen negative Flüssigkeitskurven mit einem stark ausgesprochenen Minimum bestehen. Eine Untersuchung über die Dissociationsverhältnisse in koexistierender Flüssigkeit und Dampf steht aber noch aus.

Derartiger Beispiele giebt es eine grofse Anzahl, speciell in der anorganischen Chemie. Es sind darunter Flüssigkeiten wie S_2Cl_2, Se_2Cl_2, Se_2Br_2, $NOCl$, $NOBr$, $C_5H_{11}Br$, welche bei niedrigen Temperaturen vollkommen undissociiert sind, und bei denen die Anwesenheit einer chemischen Verbindung auch wohl bei den höheren Temperaturen feststeht, wo sie teilweise im flüssigen sowohl als im dampfförmigen Zustande dissociiert sind. Für solche ist die nähere Untersuchung der Gleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf erwünscht, um Kenntnis über den Grad der Zersetzung in den koexistierenden Phasen zu bekommen.

Daneben giebt es andere Mischungen, wobei eine beständige Verbindung in flüssiger Form nie erhalten wurde und wo die Existenz einer solchen nur als wahrscheinlich erachtet wird. Hier würde eine Untersuchung der Beziehungen zum Dampf Material für die Entscheidung liefern können, ob eine oder vielleicht mehrere Verbindungen darin enthalten sind. Hierzu gehören Flüssigkeiten, wie $BrCl$, JCl, $NOCl_2$, $NOCl_3$, $NOBr_3$, SCl_2, SCl_4, SBr_x, $(CH_3)_2O.HCl$, $(C_2H_5)_2O.HCl$, und allerlei geschmolzene Verbindungen, die bereits in fester Form einen ganz oder teilweise dissociierten Dampf geben, wie PCl_5, NH_4HS, NH_4CN, PH_4Cl, PH_4Br, $CO_2N_2H_6$.

Das ganze Heer solcher Verbindungen[3]) ladet also zur Unter-

---

[1]) Monatsh. f. Chemie 20, 320 (1899). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 37, 485 (1091). — [3]) Einen umfassenden Überblick über dieselben giebt Abegg in seiner „Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen". Christiania 1902.

suchung ein, teils um durch Anwendung des Nernstschen Satzes auf die Mischungen mit kleinen Konzentrationen Aufschluſs über den Molekularzustand der Flüssigkeit zu erlangen, teils um durch die Untersuchung der mittleren Konzentrationen Material zur Prüfung an einer späteren Theorie für nicht verdünnte Lösungen anomaler Stoffe beizubringen.

Es ist jedoch nützlich, hervorzuheben, daſs in qualitativer Hinsicht keine anderen Erscheinungen, also keine anderen Druckkurven zu erwarten sind als solche, die auch für Mischungen gelten, wo weniger Sicherheit besteht, daſs darin chemische Verbindungen im Zustande teilweiser Dissociation vorliegen.

Insbesondere sei auf zwei Umstände Nachdruck gelegt, die bezüglich der jetzt betrachteten Flüssigkeiten lange verkannt wurden, nämlich: 1. auf die vollständige Kontinuierlichkeit der p, x-Kurven bei konstanter Temperatur, und ebenso der gleichwertigen t, x-Kurven bei konstantem Druck; 2. auf die Ungültigkeit der unveränderten Verdampfung als Beweis für eine chemische Verbindung.

Was den ersten Umstand betrifft, so hatten die Untersuchungen über die Dissociation fester Verbindungen (wie $CaCO_3$, Salzhydrate u. s. w.) zur Zeit, als die Phasenregel noch nicht erkannt war, die begreifliche Erwartung geweckt, daſs vielleicht auch bei Flüssigkeiten Verbindungen durch einen konstanten Dissociationsdruck von Mischungen zu unterscheiden wären. Bei mehreren der genannten Flüssigkeiten war ein solcher konstanter Druck, unabhängig von der Zusammensetzung, nicht gefunden[1]). Der einzige Fall, worin man gemeint hatte, einen konstanten Druck bei wechselnder Zusammensetzung zu beobachten, nämlich bei $NOBr_3$, wurde von mir beseitigt[2]). Am kräftigsten wurde schlieſslich der Gedanke an die Möglichkeit wohl durch Debray[3]) selbst widerlegt, als er zeigte, daſs sogar eine so ausgesprochene chemische Verbindung wie CuO, im geschmolzenen Zustande, den Sauerstoff bei Druckverminderung kontinuierlich entweichen läſst,

[1]) Siehe meine Abhandlung: La dissociation des composés liquides et la loi de Debray. Rec. Tr. Chim. Pays-Bas 4, 355 (1885). — [2]) l. c., S. 359 und 382. — [3]) Compt. rend. 99, 583, 688 (1884).

sich also ebenso verhält wie eine Gaslösung, wo man gar keine chemische Bindung annimmt.

Experimentell würde die Frage natürlich nie zu erledigen gewesen sein, solange nicht alle denkbaren Systeme zweier Komponenten untersucht waren. Von molekulartheoretischem Gesichtspunkte ist es aber leicht begreiflich, dafs Mischungen zweier Komponenten, die eine dissociabele Verbindung eingehen können, bei konstanter Temperatur eine kontinuierlich verlaufende Druckkurve geben müssen. Denn mischt man die beiden Komponenten, so wird sich bei konstanter Temperatur in jedem Mischungsverhältnisse diejenige Menge der Verbindung bilden, die mit seinem Dissociationsgesetz übereinstimmt, und beim Durchlaufen der Mischungsreihe wird der innere Zustand der Mischung sich kontinuierlich ändern. Daher ist die innere Zusammensetzung durch das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten eindeutig bestimmt, und so wird jede Mischung auch einen bestimmten Dampf liefern und es wird sowohl die Zusammensetzung, wie der Druck desselben bei kontinuierlicher Änderung des Mischungsverhältnisses sich auch kontinuierlich ändern.

Noch besser und sicherer lassen sich die Resultate der experimentellen Forschungen zu einem allgemein gültigen Satze vom Standpunkte der Phasenlehre formulieren. Alle die betrachteten Systeme sind nämlich von diesem Gesichtspunkte aus [1]) Systeme zweier Komponenten, wobei die innere Verteilung auch im kompliziertest denkbaren Falle, dafs Ionisation, Association und mehrere chemische Verbindungen zu gleicher Zeit anwesend sind, von selbst zu Stande kommt, weil vorausgesetzt wurde, dafs es sich um wirkliche Gleichgewichte handelt. Die Gleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf sind dann als zweiphasiges Gleichgewicht divariant [2]). Wählt man dafür p und t als un-

[1]) Siehe erstes Heft, S. 16 bis 20. — [2]) Als historische Bemerkung kann es vielleicht interessieren, mitzuteilen, dafs ich in der genannten Abhandlung zuerst durch die Betrachtung der Verdampfung dissociabeler Flüssigkeiten zu der Einsicht gelangte, dafs der gemeinschaftliche Charakter dieser Systeme im Umstand gelegen war, dafs die untersuchten Verbindungen mit ihren Dissociationsprodukten immer nur eine flüssige Mischung und ein Dampfgemisch bilden. Dadurch wurde ich zur Untersuchung der

abhängige Veränderliche, dann mufs es bei konstanter Temperatur eine bestimmte Beziehung zwischen p und x_1 sowohl als zwischen p und x_2 geben. Die Art und der geringere oder gröfsere Betrag der chemischen Wirkung in Dampf und Lösung können nur die explizite Form dieser beiden Beziehungen beeinflussen.

In zweiter Linie mufs man sich klar werden über die Bedeutung der ausgezeichneten Punkte, die in den kontinuierlichen Kurven auftreten können. Im Falle, dafs chemische Bindung vorliegt, haben wir bereits oben gesehen, dafs der ausgezeichnete Punkt wahrscheinlich wohl ein Minimum sein wird. Die Flüssigkeit, die dem Minimum entspricht, verdampft einheitlich. Dieser Umstand hat ebenso begreiflicherweise in früherer Zeit zu der Meinung geführt, dafs eine solche Flüssigkeit als chemische Verbindung aufzufassen sei. Nun hat bereits Roscoe durch seine Untersuchungen über die Gemische von Wasser mit Säuren bewiesen, dafs die einheitlich verdampfende Mischung für jede Temperatur bei einer anderen Konzentration gefunden wird. Er zieht daraus den richtigen Schlufs, dafs sie also nicht als eine einheitliche chemische Verbindung aufgefafst werden müssen. In diesen Beispielen ist der Dampf unverbunden, und es konnte der Beweis nicht geliefert werden, ob eine oder mehrere teilweise dissociierte Verbindungen in der flüssigen Mischung anwesend sind. Aber auch in denjenigen Fällen, wo die Existenz einer Verbindung wohl sicher ist, weil sie sogar in Dampfform teilweise besteht, braucht darum noch nicht das Minimum mit der Konzentration dieser Verbindung zusammenzufallen. Denn Verbindung und ihre Komponenten werden im allgemeinen verschiedene Flüchtigkeit besitzen, und daher wird nur ausnahmsweise die

---

Lösungen von NH_4Br in NH_3 (ohne Wasser) gebracht, wobei ich zuerst erkannte, dafs das Auftreten eines vom Zersetzungsgrad unabhängigen Druckes (in der jetzigen Sprache ein monovariantes System) durch die Ausscheidung eines festen Körpers bedingt wird. So kam ich im Jahre 1885 experimentell zur Einsicht, dafs der Grad der Veränderlichkeit eines Systems von der Anzahl seiner Erscheinungsformen abhängig ist. Van der Waals machte mich darauf aufmerksam (siehe Heft 1, S. 7), dafs diese Einsicht durch den Phasenbegriff von Gibbs stark vereinfacht wurde, und dafs die genannte Abhängigkeit bereits in dessen Phasenregel klar formuliert war.

Gleichheit der Zusammensetzung von Dampf und Flüssigkeit, welche im Minimum notwendig ist, für diejenige Konzentration eintreten, welche mit der Zusammensetzung der Verbindung übereinstimmt. Diese Gleichheit würde dann voraussichtlich doch wieder bei Änderung der Temperatur verschwinden.

So hat Friedel auch bei seinem Beispiel für die bei — 2° einheitlich verdampfende Flüssigkeit die Zusammensetzung

$$1.2\,C_2H_6O.HCl$$

gefunden, und er bemerkt, dafs dieselbe sich ebenso, wie bei den Beispielen von Roscoe, mit der Temperatur ändert. Es läfst sich jedoch erwarten, dafs, je geringer die Dissociation der Verbindung in der Lösung und je gröfser der Unterschied ihrer Flüchtigkeit im Vergleich zu derjenigen ihrer Komponenten ist, desto mehr sich die Lage eines eventuellen Minimums der Zusammensetzung der Verbindung nähern und dabei konstant bleiben wird. Unter den wenigen untersuchten Beispielen trifft dies bei niedrigen Temperaturen (S. 45) bei der Schwefelsäure zu. Nach Marignac[1]) und Roscoe[2]) bleibt diese Sachlage sogar bis zum Siedepunkte (338°) fortbestehen, denn die dort destillierende Flüssigkeit enthält nur 1,3 Proz. H_2O mehr, als der Formel H_2SO_4 entspricht.

III. Gleichgewichte bei konstantem Druck.

1. Ableitung der t, x-Kurven.

Nicht weniger wichtig als die p, x-Kurven bei konstanter Temperatur sind die t, x-Kurven bei konstantem Druck. Die Kenntnis der letzteren hat sogar für die Praxis des Chemikers noch einigermafsen gröfseren Nutzen, weil er viel mehr gewohnt ist, bei konstantem Druck als bei konstanter Temperatur binäre Gemische zu destillieren, und also die Kenntnis der t, x-Kurven bei konstantem Druck dazu zu verwerten ist.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 39, 184 (1853). — [2]) Lieb. Ann. 116, 212 (1860).

Auch ist die Bestimmung einer solchen Kurve bei atmosphärischem Druck durch die Einführung des Beckmannschen Siedeapparates [1]) sehr zuverlässig geworden. Was man damit bestimmt, sind die Siedepunkte als Funktion der Zusammensetzung des flüssigen Gemisches. Ein hinderlicher Umstand dabei ist jedoch die Änderung des atmosphärischen Druckes während der Versuchsreihe. Für genaue Bestimmungen ist daher ein Druckregulator nötig, wozu in der Nähe des atmosphärischen Druckes der Manostat von Smits [2]) sehr zu empfehlen ist. Für Siedepunktsbestimmungen bei niedrigeren oder höheren Drucken sind specielle Methoden nötig, die nur in wenigen Fällen bis jetzt benutzt sind. Ebenso wie bei den Versuchen bei konstanter Temperatur ist zur völligen Kenntnis des Verhaltens der Gemische aufserdem die Zusammensetzung der Dampfgemische nötig, die bei den verschiedenen Temperaturen mit den flüssigen Gemischen koexistieren. Man kann diese natürlich leicht durch Destillation bei konstantem Druck bekommen, vorausgesetzt, dafs man — wegen der Änderung der Zusammensetzung während der Destillation — nur einen kleinen Teil der Flüssigkeit verdampfen läfst. Carveth [3]) hat eine sinnreiche Methode erdacht, um den Dampf durch die Bestimmung seines Kochpunktes ohne Überdestillieren zu analysieren, was bisweilen gute Dienste leistet. Im allgemeinen sind jedoch sehr selten t, x-Kurven für den Dampf bestimmt worden.

Es besteht nun eine sehr einfache angenäherte Beziehung zwischen den p, x-Kurven bei konstanter Temperatur und den t, x-Kurven bei konstantem Druck, die leicht auf graphischem Wege abzuleiten ist. Wir wählen dazu als erstes Beispiel die p, x-Kurven von Fig. 2. In Fig. 21 sind einige dieser p, x_1- und p, x_2-Kurven für eine Reihe von Temperaturen t_1 bis t_5 verzeichnet, die mit gleichen Differenzen aufeinander folgen und so gewählt sind, dafs der obere Endpunkt a der Kurven für die

[1]) Für Gemische, deren beide Bestandteile flüchtig sind, empfiehlt sich eine Änderung von Orndorff und Cameron, Amer. Chem. Journ. 17, 517 (1895). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 33, 39 (1900). — [3]) Journ. of phys. Chem. 3, 197 (1899).

iedrigste Temperatur und der untere Endpunkt b der Kurven ir die höchste Temperatur demselben Drucke korrespondieren, er durch die horizontale Linie ab angegeben wird. Alle Kurven

Fig. 21.

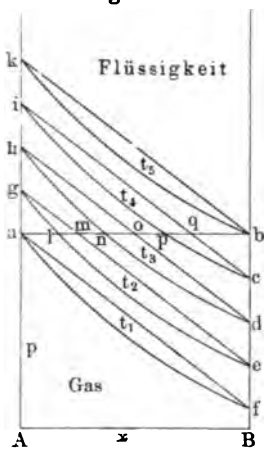
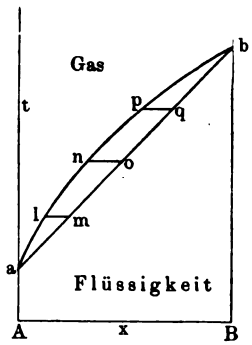


Fig. 22.



ir die zwischenliegenden Temperaturen t_2, t_3, t_4 werden daher ı zwei Punkten l und m, n und o, p und q geschnitten; diese ɔben die Konzentrationen der Dampf- und Flüssigkeitsphasen an, elche bei diesen Temperaturen den gleichen Gleichgewichtsdruck ɔigen, wie ihn die Komponenten A und B resp. bei t_1 und t_5 ıfweisen. Steigen nun die Dampfdrucke beider Komponenten ir gleiche Temperaturdifferenzen um denselben stets gleichen etrag, so würden die Abstände bc, cd u. s. w. und ag, gh u. s. w. le einander gleich und die Geraden af, ge u. s. w. parallel sein. ann wären auch die Stücke am, mo, oq einander gleich, und enn man die durch m, o, q gegebenen Konzentrationen der üssigen Phase als Funktion der Temperatur darstellte, würde an die Gerade $amoqb$ der Fig. 22 erhalten [1]). Ebenso würden ıe Punkte l, n, p der Gaskurven die t, x-Kurve $alnpb$ Fig. 22 ɔben, welche ganz konkav zur Abscissenaxe liegt.

[1]) Sydney Young hat viele Berechnungen ausgeführt [Journ. Chem. ɔc. **83**, 68 (1903)], über den Grad der Abweichung von der geraden Siedeınktslinie bei vielen binären Gemischen, mittels Formeln, worin die Eigenhaften der Komponenten figurieren. Sie scheinen mir sehr willkürlich.

Nun sind die gemachten Voraussetzungen nie Wirklichkeit. Zuerst steigen die Dampfdrucke immer stärker mit gleicher Temperaturzunahme, also ist $bc > cd > de > ef$ und ebenso an der Seite von A. Also müfsten die Kurvenpaare für $t_2 t_3 t_4$, wenn sie gleichen Temperaturdifferenzen entsprechen sollten, alle etwas niedriger liegen als in Fig. 21. Dadurch würden alle Punkte l, m u. s. w. etwas nach links verschoben. Die Gerade $amoqb$ in Fig. 22 würde sich dadurch in eine etwas konkave Kurve umändern, die Gaskurve ab würde sich ebenso etwas stärker krümmen.

In zweiter Linie ist die Steigerung der Dampfdrucke von A nicht derjenigen von B gleich, und wird im allgemeinen bei A (Substanz mit dem gröfsten Dampfdruck) auch stärker sein. In diesem Falle müfsten die auffolgenden Kurven von der A-Seite etwas stärker steigen, als in Fig. 21 verzeichnet, wodurch die Schnittpunkte mit ab ein wenig nach rechts sich verschieben würden, und damit ebenso die t, x-Kurven in Fig. 22.

In dritter Linie werden die folgenden p, x-Kurvenpaare, die in Fig. 21 vollkommen gleichförmig gezeichnet wurden, bei Temperaturänderung in geringerem oder gröfserem Mafse ihre Gestalt ändern, was auch wieder ihren Einfluſs auf die Lage der Punkte, mit denen Fig. 22 konstruiert ist, haben wird.

Doch werden alle diese Abweichungen geringfügig bleiben, solange die Temperaturen t_1 und t_5, also die Siedepunkte der Komponenten bei dem gewählten Drucke, nicht zu weit auseinander liegen. Für diesen Fall kommt man also zur Regel[1]), daſs die allgemeine Gestalt der t, x-Kurven für einen bestimmten Druck in groſsen Zügen übereinstimmt mit derjenigen der p, x-Kurven im Temperaturgebiete, das diesem Drucke entspricht. Was ihre Lage betrifft, so bekommt man sie, wenn man die p, x-Kurven eine Drehung von 180° um die Abscissenaxe machen läſst.

Diese Beziehung wird weiter bestätigt durch folgende Beispiele. In Fig. 23 sind einige p, x-Kurven von der in Fig. 6 ge-

[1]) Siehe eine Ausnahme, S. 67.

gebenen Gestalt gezeichnet und damit die Siedepunktskurven der Fig. 24 für den Druck ab konstruiert. Auch hier konstatieren wir die doppelte Umkehrung, dafs die p, x-Kurven von A nach B absteigen, die t, x-Kurven dagegen ansteigen, und dafs, wäh-

Fig. 23.

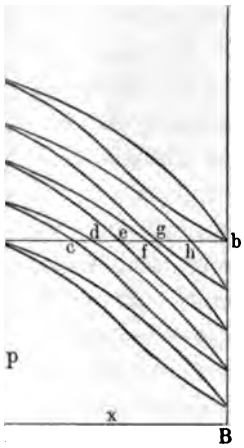


Fig. 24.

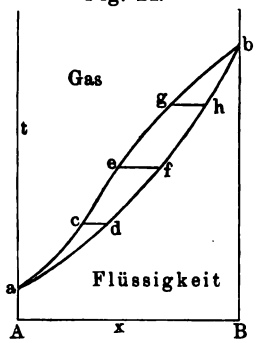


Fig. 25.

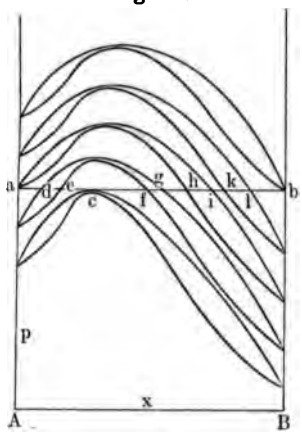


Fig. 27.

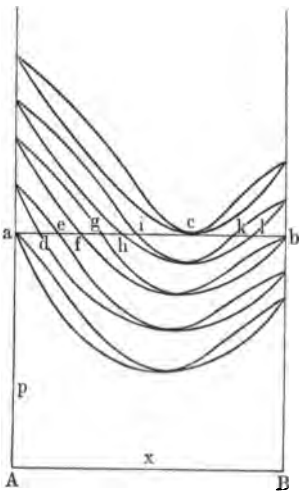


Fig. 26.

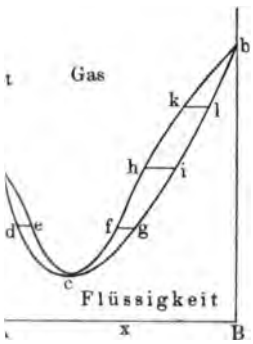
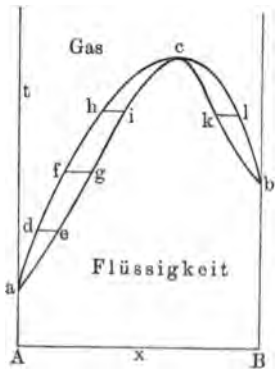


Fig. 28.



rend bei ersteren die Gaskurve unten liegt, diese bei letzteren sich oben befindet. Weiter ist auch hier die allgemeine Gestalt dieselbe, sogar findet sich der Inflexionspunkt in der Gaskurve wieder.

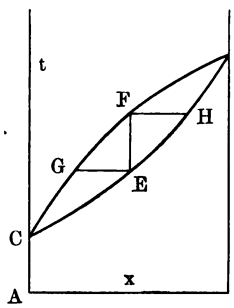
Ebenso können die Fig. 25 bis 28 (a. v. S.) zeigen, wie man aus p, x-Kurven mit einem Maximum Siedepunktskurven mit einem Minimum und umgekehrt bekommt, bei denen sich wieder die Gaskurve oben befindet.

2. Steigende Siedepunktskurven.

Wir wollen jetzt zuerst sehen, wie man das Verhalten solcher Gemische, die steigende Siedepunktskurven geben, aus der Figur abliest. Es seien Temperatur und Konzentration einer flüssigen Mischung durch E (Fig. 29) gegeben. Wir bewirken durch Wärmezufuhr bei konstantem Druck eine geringe Verdampfung.

Der erstgebildete Dampf hat die Zusammensetzung des Punktes G, ist also reicher an A. Deshalb wird die flüssige Phase ihre Zusammensetzung in der Richtung von B ändern und damit wird ihr Siedepunkt steigen. Bei fortgesetzter Verdampfung steigt also der Siedepunkt und verschiebt sich der Punkt, welcher die flüssige Phase darstellt, von E nach H. Zu gleicher Zeit durchläuft der Dampf die Zustände von G bis F. Wenn Dampf und Flüssigkeit in einem Raume miteinander in Berührung bleiben, wird zuletzt bei der Temperatur, die den Punkten F und H entspricht, die Flüssigkeit total in Dampf übergegangen sein, von derselben Zusammensetzung wie die ursprüngliche Flüssigkeit. EF stellt also das Siedepunktsintervall einer Mischung dar, die unter konstantem Drucke verdampft und dabei fortwährend mit dem Dampfe in Berührung bleibt.

Fig. 29.



Ganz anders wird der Verlauf sein, wenn man den entwickelten Dampf stets wegführt, sei es durch einen Luftstrom, sei es durch Destillation. Nach dem, was wir über diesen Punkt früher bei der Betrachtung der p, x-Kurven gesagt haben (S. 18), sieht man leicht, dafs auf diese Weise die Flüssigkeit sich nicht von E zu H, sondern von E zu D verschiebt, und dafs man umgekehrt durch Kondensation der Dampffraktionen und wiederholte Destillation derselben, mit dem Dampf zuletzt zum Punkte

C gelangt. Daher wird es bei der Kurvenlage Fig. 29 möglich sein, durch wiederholte fraktionierte Destillation jede Mischung vollkommen in die beiden Komponenten zu zerlegen. Diese Operation wird desto rascher von statten gehen, je mehr die beiden Kurven voneinander abweichen, und wird daher immer in der Nähe der beiden Endpunkte am meisten Schwierigkeit bieten.

Aus der Fig. 29 wird auch deutlich, welchen Einfluſs die Abkühlung des Dampfes hat, wie sie bei der fraktionierten Destillation durch Aufsätze von allerlei Konstruktion bewirkt wird. Geht man z. B. von einer Flüssigkeit H aus, so bekommt man zuerst den Dampf F. Würde man diesen bis zu E abkühlen, so wäre er ganz kondensiert, der zuletzt übrig bleibende Dampfrest hätte dann die Zusammensetzung des Punktes G. Also kann im äuſsersten Falle durch die stärkst mögliche Abkühlung des Dampfes in einer Destillation aus einer Flüssigkeit H ein kleiner Anteil des Dampfes G abdestilliert werden. Bei etwas starker Abweichung der beiden Kurven kann der Punkt G sehr in der Nähe der A-Axe zu liegen kommen und auf diese Weise durch einfache Destillation der flüchtigste Bestandteil fast rein bekommen werden.

Brown[1]) hat zuerst an der Hand von Versuchen über die Destillation von Gemischen aus C_6H_6 und CS_2 und anderen Flüssigkeitspaaren die vorliegenden Gesetze untersucht. Er kam zu dem Resultat, daſs bei Abkühlung des Dampfes bis zu einer bestimmten Temperatur die Zusammensetzung des Destillates übereinstimmt mit der desjenigen Dampfes, wie er durch die flüssige Mischung geliefert wird, die bei der betreffenden Temperatur siedet. Durch die jetzt gegebene graphische Darstellung ist dieses Resultat selbstverständlich. Auch läſst sich leicht ableiten, daſs die Abtrennung der flüchtigsten Komponente noch besser und in gröſserer Masse gelingt, wenn man durch einen längeren Aufsatz[2]) den Dampf successiv teilweise kondensiert. Wie man hierbei am vorteilhaftesten verfährt, wird von der relativen Lage der beiden Kurven abhängen[3]).

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 39, 517 (1881). — [2]) Sydney Young hat den Nutzeffekt verschiedenartiger Aufsätze studiert [Journ. chem. Soc. 75, 679 (1899)]. — [3]) Eine mathematische Behandlung der fraktionierten Destillation

Nr.	*A*	*B*
1	Tetrachlorkohlenstoff	Benzol [1] [13]
2	Methylalkohol	Äthylalkohol [1]
3	Chloroform	Benzol [1] [3]
4	Schwefelkohlenstoff	Tetrachlorkohlenstoff [4]
5	„	Benzol [5]
6	Aceton	„ [1] [6]
7	„	Äthylalkohol [7]
8	Äthylalkohol	Wasser [2]
9	Äther	Methylalkohol [1] [3]
10	„	Äthylalkohol [2] [8]
11	„	Aceton [2]
12	„	Benzol [1]
13	Chloroform	Tetrachlorkohlenstoff [2]
14	Hexan	Benzol [9] [13]
15	Stickstoff	Sauerstoff [10]
16	Wasser	Glycerin [11]
17	Aceton	Wasser [2] [5]
18	Monochlorbenzol	Monobrombenzol [12]
19	Benzol	Toluol [13]
20	Toluol	Äthylbenzol [13]
21	Hexan	Octan [13]
22	Äthylacetat	Äthylpropionat [13]
23	Acetaldehyd	Paraldehyd [14]

Es sind in den letzten Jahren, zumal aus Bancrofts Laboratorium mehrere Bestimmungen von steigenden Siedekurven her-

ist jedoch sehr schwierig, weil es an einer einfachen Beziehung zwischen den beiden Siedekurven fehlt: siehe Kohnstamm, Dissertation, S. 200 u. Rayleigh, Philos. Mag., Nov. 1902. Eben deshalb kann eine empirische Regel, wie die von Sydney Young gefundene [Journ. Chem. Soc. **81**, 752 (1902)] nur in einzelnen Fällen zutreffen. Dieselbe lautet: das Gewicht des Destillates, welches unterhalb derjenigen Temperatur übergeht, die zwischen denen der beiden Komponenten in der Mitte liegt, ist gleich dem Gewichte der niedrigst siedenden Komponente.

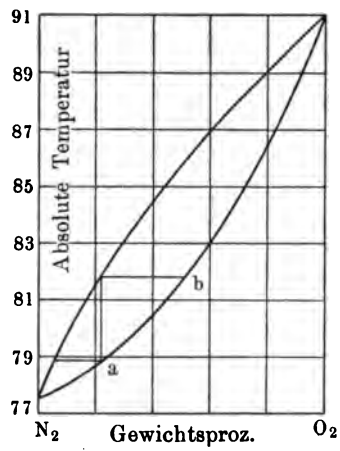
[1]) Haywood, Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 994 (1899). — [2]) Haywood, Journ. of Phys. Chem. **3**, 317 (1899). — [3]) Ryland, Amer. Chem. Journ. **22**, 384 (1899). — [4]) Brown, Journ. Chem. Soc. **39**, 304 (1881). — [5]) Carveth, Journ. of Phys. Chem. **3**, 193 (1899). — [6]) Ebersole, Journ. of Phys. Chem. **5**, 246 (1901). — [7]) Thayer, ibid. **3**, 36 (1899). — [8]) Pettitt, ibid. **3**, 349 (1899). — [9]) Jackson und Young, Journ. Chem. Soc. **73**, 922 (1898). — [10]) Baly, Phil. Mag., Juni 1900. — [11]) Gerlach, Zeitschr. anal. Chemie **24**, 106 (1885). — [12]) Sydney-Young, Journ. Chem. Soc. **81**, 775 (1902). — [13]) Ibid. **83**, 45 (1903). — [14]) Hollmann, Kon. Akad. Wet. Amsterdam, September 1902.

vorgegangen. Die jetzt bekannten sind in nebenstehender Tabelle vereinigt, wobei A stets die Komponente mit dem niedrigsten Siedepunkt angiebt.

Hierzu ist folgendes zu bemerken. Die Nr. 2 und 18 haben fast gerade Siedekurven, repräsentieren also den Typus der Fig. 22. Bei Nr. 3 ist sie konkav zur x-Axe, was wahrscheinlich macht, dafs dieses System ein Beispiel für die Kategorie der konvexen p, x-Kurven ohne Minimum sein wird, welche bis jetzt fast gar keine Beispiele zählt (S. 41).

Die Flüssigkeitskurven der Nr. 4 bis 16 und 19 bis 22 sind alle konvex zur x-Axe. Einzelne sind sehr flach an der Seite von A, z. B. die Kurven 8 und 14, wodurch sich erklärt, warum A durch Destillation sehr schwierig von einer geringen Menge B zu trennen ist, denn die Gaskurve schliefst sich in solchem Falle sehr nahe an die andere an[1]).

Fig. 30.



Gaskurven sind bestimmt bei Nr. 4, 5 und 6, wo die ganze Figur mit dem Typus der Fig. 24 übereinstimmt, also die Gaskurve einen Inflexionspunkt hat, und bei System Nr. 15, das Bedeutung hat für die Verflüssigung der Luft und für das Verhalten derselben beim Kochen. Nebenstehende Fig. 30 stellt dasselbe dar. Man sieht daraus, dafs sogar ohne Wegführung des Dampfes verflüssigte Luft — a — sich bei Verdampfung bis zu 50 Proz. Sauerstoff — b — anreichern kann. System Nr. 23 hat viel Ähnlichkeit hiermit. Das System Nr. 17 zeigt eine Flüssigkeitskurve, die von A anfangend zuerst konkav, später konvex ist. Die Gaskurve, welche hier auch bestimmt ist, entfernt sich stark von der anderen Kurve und beide

[1]) Nach Konowalow und Noyes, siehe S. 71 und 73, tritt bei Alkohol-Wasser ein Minimum, nahe an der Alkoholseite, auf.

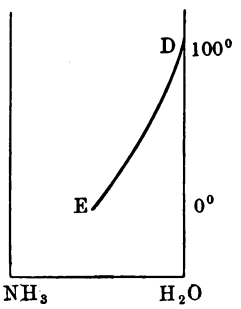
stimmen in ihrer Lage und Form sehr genau überein mit der um 180° gedrehten Fig. 11 (S. 32), welche die p,x-Kurven für dasselbe System angab.

Aufser diesen Beispielen, wo zum mindesten die ganze Flüssigkeitskurve bestimmt war, giebt es nach einer Zusammenstellung von Ebersole[1]) noch 36 andere Paare meist organischer Flüssigkeiten, für die qualitativ feststeht, dafs sie über ihren ganzen Verlauf steigend sind. Eine einfache Methode, um den qualitativen Verlauf der Kurven festzustellen, besteht nach Carveth[2]) in dem Durchleiten des Dampfes der einen Komponente durch die andere.

Alle diese gelten für $p = 760$ mm. Nur ein Paar vereinzelte Bestimmungen von Brown und Sydney Young[3]) für andere Drucke liegen vor, obwohl die Kenntnis der beiden Kurven für allerlei, speciell niedrige, Drucke nötig ist, um daraus zu entnehmen, bei welchem Drucke am vorteilhaftesten eine bestimmte Mischung zu fraktionieren sei.

Beim System $CS_2 + CCl_4$ bekam Brown genau dieselbe Beziehung zwischen Konzentration der Flüssigkeit und des Dampfes für $p = 760$ und 430 mm. Dies kann jedoch unmöglich ein allgemeines Gesetz sein.

Fig. 31.



Zuletzt sind noch zweierlei Kategorien von binären Systemen zu erwähnen, für die ein Teil der Siedekurve bekannt ist. Erstens die Lösungen solcher leicht kondensierbaren Gase wie NH_3[4]), SO_2[4])[5]), Cl_2[5])[6]), H_2S[7]), die kein Siedepunktsmaximum aufweisen. Die Kurve DE (Fig. 31) stellt nämlich die Löslichkeit dieser Gase bei einem Drucke von 760 mm als Funktion der Temperatur dar, welche bei 100° gleich Null ist und nach niedriger Temperatur stetig zunimmt. Die Kurven sind für die genannten Gase

[1]) Journ. of Phys. Chem. 5, 239 (1901). — [2]) Ibid. 6, 237 (1902). — [3]) Journ. Chem. Soc. 81, 775 (1902) und 83, 45 (1903). — [4]) Siehe Litteratur S. 47. — [5]) Bakhuis Roozeboom, Rec. Trav. Chim. Bays-Bas 3, 46, 64 (1884). — [6]) Pelouze und Gay-Lussac, Annal. Chim. Phys. [3] 7, 124, 188. — [7]) Schönfeld, Lieb. Ann. 95, 1 (1885).

alle deutlich konvex zur x-Axe. Für NH_3 wäre sie fortzusetzen bis zum Endpunkt bei -30^0, für die anderen wird die Kurve unterbrochen in dem Moment, wo eine zweite flüssige Schicht auftritt. Die Kurve Fig. 31 stimmt jetzt aber nicht mit der Gestalt, die man durch eine Drehung der p,x-Kurve Fig. 19 um 180^0 erhalten würde. Wir haben hier also einen Fall, wo die oben gestellte Regel nicht zutrifft, und die Ursache ist auch klar; denn die Bedingungen für ihre Anwendbarkeit sind in diesem Falle nicht erfüllt. Erstens liegen hier die Siedepunkte der Komponenten sehr weit auseinander, so dafs Kurve DE, Fig. 31, von 0 bis 100^0 läuft, und zweitens ändert sich in diesem Temperaturgebiete die Gestalt der p,x-Kurven sehr bedeutend, da die Kurve DE, Fig. 19, für NH_3 und SO_2 oberhalb etwa 40^0 nahezu eine Gerade wird.

Bei den schwerer kondensierbaren Gasen, wie CO_2, CO, O_2, N_2, H_2, ist von einer grofsen Reihe Autoren, mit Bunsen anfangend, zwischen 0 und 100^0 die Löslichkeit bei 760 mm Druck in Wasser, Alkohol und vielen anderen organischen Flüssigkeiten[1]) genau untersucht. Die dadurch erhaltene Kurve hat im allgemeinen dieselbe Gestalt wie ED, Fig. 31[2]), doch liegt sie sehr nahe an der B-Axe, weil noch bei 0^0 die Löslichkeit sehr klein ist. Daraus ist wohl zu schliefsen, dafs alle diese Gase bei sehr niedriger Temperatur sich nicht in allen Verhältnissen mit diesen Lösungsmitteln mischen werden, so dafs die Kurve nicht ohne Unterbrechung bis C fortläuft.

In zweiter Linie sind gröfsere oder kleinere Teile der Siedekurven — jedoch an der anderen Seite — bei den Salzlösungen bekannt. Diese sind alle, von C, dem Endpunkte des Wassers, anfangend, steigend (Fig. 32 a. f. S.) und bilden in ihren bekannten Teilen ein genaues Gegenstück der bekannten Teile der Dampfdruckkurven (S. 42). Mit der konkav absteigenden Dampfdruckkurve stimmt bei den meisten Salzen (siehe die Litteratur, S. 41) eine konvex steigende Siedekurve (1) überein und diejenigen,

[1]) Siehe die Litteratur bei Just, Zeitschr. f. physik. Chemie 37, 342 (1901). — [2]) Just fand bei CO, N_2, H_2 in allerlei Flüssigkeiten eine Zunahme der Löslichkeit bei steigender Temperatur zwischen 15 und 25°.

welche anfänglich einen kleinen konvexen Teil bei der Dampfdruckkurve aufwiesen, haben auch zuerst einen kleinen konkaven Teil bei der Siedekurve [Alkalichloride (2), während die Nitrate anfänglich nur eine konkave Kurve geben (3)]. Alle diese Krümmungen sind meistens schwach, so dafs die Kurven nicht viel von Geraden abweichen. Dies setzt sich sogar bis zu ziemlich

Fig. 32.

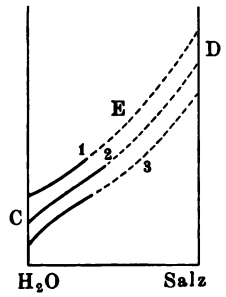
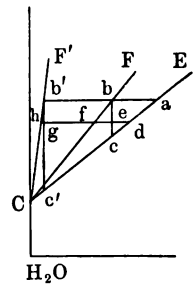


Fig. 33.



starken Konzentrationen fort, wovon Smits sich überzeugte durch eine Umrechnung der Siedepunkte von Legrand und Gerlach auf Mol.-Proz. Salz (Wasser + Salz = 100). Es läfst sich daraus aber schliefsen, dafs die weitere Fortsetzung aller dieser Kurven schliefslich einen stark konvexen Teil ED geben mufs, denn die Verlängerung der letzten Kurventeile (bisweilen sind sie bis etwa 40 Mol.-Proz. bekannt) würde sonst zu einem viel zu niedrigen Siedepunkt des Salzes führen.

In diesen Beispielen wird bei atmosphärischem Drucke die Vollendung der Kurven für hochschmelzende Salze durch die eintretende Sättigung an festem Salz unmöglich. Bei höheren Drucken würde man aber weiter kommen können, jedoch ist hierüber nichts bekannt.

Es ist hier noch zu bemerken, dafs die zu Fig. 31 und 32 gehörenden Gaskurven CFD in ihren unteren Teilen sehr nahe an die linke Ordinatenaxe sich anschliefsen werden. Bei den Salzlösungen speciell, wo in der Nähe von 100° der Dampf noch fast ausschliefslich aus Wasser besteht und also die Gaskurve fast mit dieser Axe zusammenfällt, erklärt dieser Umstand sehr einfach die so oft beobachtete Thatsache, dafs die Temperatur

des Dampfes einer sogar beträchtlich oberhalb 100° siedenden Lösung meistens nicht nennenswert von 100° abweicht, wiewohl der Dampf beim Entstehen dieselbe Temperatur wie die Flüssigkeit haben sollte [1]). Die Fig. 33 kann dies verdeutlichen. Darin sind neben einer Siedekurve CE für die Flüssigkeit zwei Gaskurven CF und CF' angegeben, wovon letztere die Vertikalaxe beinahe berührt. Giebt erstere die Sachlage an, so gehört bei einer bestimmten Temperatur zur Flüssigkeit a der Dampf b, anderenfalls b'. Ersterer Dampf kann nun einerseits bei völliger Kondensation durch Abkühlung nicht weiter sinken als bis zu c, letzterer dagegen bis zu c', einem Punkte, der unendlich wenig von C, dem Siedepunkte des Wassers, verschieden ist. Andererseits wird der erstere Dampf bei einer bestimmten Temperaturerniedrigung, z. B. bis zu e, eine Menge Flüssigkeit d geben, welche zur Menge des übrig gebliebenen Dampfes sich verhält wie $\frac{ef}{ed}$. Im zweiten Falle wird dieses Verhältnis $\frac{gh}{gd'}$, und im Grenzfalle, dafs CF' mit der Axe zusammenfällt, Null.

Die abkühlenden Einflüsse, welchen der aus einer kochenden Flüssigkeit aufsteigende Dampf unterliegt, können also im ersten Falle den Dampf nur wenige Grade in seiner Temperatur erniedrigen unterhalb derjenigen der Flüssigkeit, und dieser Prozefs wird durch die dabei stattfindende beträchtliche Kondensation sehr verlangsamt. Bei einer kochenden Salzlösung ist dagegen die Kondensation praktisch gleich Null, es kann also die Temperatur rasch sinken und überdies der Dampf bis zu $C = 100°$ sich abkühlen.

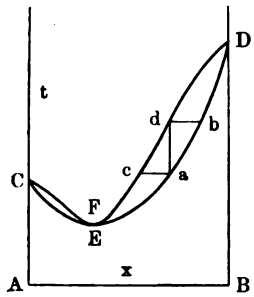
3. Siedepunktskurven mit einem Minimum.

Wir haben S. 61 bereits gezeigt, wie im allgemeinen aus den p, x-Kurven mit einem Maximum t, x-Kurven mit einem Minimum hervorgehen. Man sieht nun leicht aus Fig. 34 (a. f. S), wie zur rechten Seite des Minimums bei Verdampfung in gemeinsamem Raume sich, während der Siedepunkt steigt, die

[1]) Eine ausführliche Darstellung der Streitfrage über diesen Punkt, mit neuen experimentellen Belegen, findet sich bei Kohnstamm, Dissert., S. 35 bis 64; siehe weiter Buchanan, Chem. and Phys. Notes 1901, S. 40.

Flüssigkeit a allmählich nach b, der Dampf von c nach d verändert und wie deshalb bei Wegführung des Dampfes die Flüssigkeit sich zuletzt nach D bewegt, während man durch Kondensation des Dampfes und wiederholte Destillation in dem Dampfe zuletzt die Zusammensetzung des Minimums F erreicht.

Fig. 34.



Umgekehrt wird sich eine Flüssigkeit zur linken Seite des Minimums nach C verschieben, während man mit dem Dampfe durch wiederholte Kondensation und Destillation wieder zum Minimum gelangt. Die Mischung, die dem Minimumsiedepunkt entspricht, verdampft selber bei konstanter Temperatur ohne Anderung der Zusammensetzung, weil hier Dampf F und Flüssigkeit E gleich zusammengesetzt sind.

Konowalow hat, wiewohl er nur p, x-Kurven bestimmte, doch die Sachlage beim Sieden richtig gedeutet und auch am System Wasser-Buttersäure, wo das Minimum bei 25 Gew.-Proz. Säure liegt, bewiesen, dafs eine Mischung mit 17 Proz. Säure Wasser, eine solche mit 40 Proz. als Rückstand bei der Destillation die Säure hinterläfst, während der Dampf die Zusammensetzung des Minimums erreicht. Auch bewies er, dafs die erste Mischung einen Dampf mit gröfserem Gehalte an Säure lieferte, wie es der Lage der Gaskurve CF gegenüber der Flüssigkeitskurve CE entspricht.

Vollständige Siedekurven wurden jedoch erst später studiert. Aus Kuenens Untersuchungen (S. 36) lassen sich sogar für mehrere Drucke, speciell beim System $N_2O + C_2H_6$, bereits die beiden Siedekurven ableiten, was später durch Hartmann (siehe S. 19) geschehen ist. Ebenso lassen sich derartige Kurven aus den Untersuchungen Quints (siehe S. 37) ableiten, während mehrere Kurven durch die S. 64 genannten amerikanischen Forscher bestimmt sind. Die hauptsächlichsten Daten sind in nebenstehender Tabelle vereinigt.

Hierin sind T_1 und T_2 die Siedepunkte der Komponenten

Nr.	Druck Atm.	Komponenten	T_1 und T_2 Grad	T_m Grad	x_m Mol.-Proz.	Beobachter
1	45	Stickstoffoxydul Äthan	15 28	12,8	20	Kuenen
2	48	Chlorwasserstoff Äthan	25 31	15	48	Quint
3	1	Äthylalkohol Benzol	78 79,5	66,7	54	Thayer[1])
4	1	Methylalkohol Benzol	65 80,2	58,3	± 40	Haywood
5	1	Chloroform Methylalkohol	62 65,3	54	35	„
6	1	Chloroform Äthylalkohol	62 78	59,1	16,4	Thayer
7	1	Methylalkohol Tetrachlorkohlenstoff	65,2 77,2	56,0	42,1	Haywood Sydney-Young
8	1	Tetrachlorkohlenstoff Äthylalkohol	77,2 78,9	65,5	41,5	„
9	1	Aceton Methylalkohol	56 64,3	55,95	22	Pettitt
10	1	Aceton Tetrachlorkohlenstoff	57 77,3	56,95	7,4	Haywood
11	1	Äthylalkohol Wasser	78,3 100,0	78,17	4,0	Noyes[2])

A und B (wobei A stets die Komponente mit dem niedrigsten Siedepunkt ist), T_m die Temperatur und x_m die Konzentration des Minimums (in Mol.-Proz. der Komponente B).

Nur in den Beispielen 1, 2 und 9 (Pettitt) sind die beiden Kurven bekannt. Nr. 9 stimmt ganz mit der Fig. 34 überein, auch darin, dafs die Gaskurve FD zuerst konvex, später gröfsten-

[1]) Siehe weitere Mischungen von C_6H_6 mit Alkoholen: Sydney Young, Journ. Chem. Soc. 81, 750 (1902). — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 463 (1901); siehe auch Sydney Young, Journ. Chem. Soc. 81, 735 (1902) und 83, 77 (1903).

teils konkav zur x-Axe ist. In Nr. 1 und 2 sind dagegen beide Teile der Gaskurve fast in ihrer ganzen Ausdehnung konvex und schliefsen sich sehr nahe an die Kurve CED an.

Alle[1]) bekannten Flüssigkeitskurven sind über ihren ganzen Verlauf hin konvex, bei Nr. 3, 4 und 7 mit der Besonderheit, dafs der mittlere Teil sehr flach ist. Somit haben hier eine grofse Anzahl Mischungen ihren Anfangssiedepunkt ganz in der Nähe des Minimums, wodurch es nicht leicht ist, genau die Zusammensetzung im Minimum zu bestimmen.

Aufser den in der Tabelle verzeichneten Flüssigkeitspaaren, für welche eine oder beide Siedekurven bestimmt sind, giebt es noch eine grofse Anzahl, für welche die Existenz eines Siedepunktsminimums feststeht und öfters auch die Zusammensetzung des konstant siedenden Gemisches bekannt ist. Ryland hat unter 80 Paaren, die er bei Atmosphärendruck studierte, deren 45 aufgefunden. Eine sehr vollständige Liste der im Jahre 1901 bekannten Paare findet sich bei Pettitt und Ebersole.

Was die Lage des Minimums betrifft, so haben wir die angenäherte Regel, dafs die Konzentration sich um so mehr in der Nähe der niedrig siedenden Komponente befindet, je gröfser der Unterschied zwischen T_2 und T_1. Im grofsen und ganzen stimmt das auch mit den Ergebnissen der Tabelle und den anderen bekannten Beispielen. Jedoch übt begreiflicherweise die Natur der beiden Komponenten auf die Lage der Kurven ihren Einfluſs aus, so dafs die Regel am besten zutrifft, wenn man Flüssigkeitspaare vergleicht, wie 3 und 4, 5 und 6, 7 und 8, wo die eine Komponente dieselbe bleibt und für die andere verwandte Stoffe genommen werden.

Was die Temperatur des Minimums betrifft, so liegt diese im allgemeinen um so niedriger, je mehr die Konzentration, bei der das Minimum auftritt, sich 50 Mol.-Proz. nähert, jedoch nur als grobe Annäherung. Für die Praxis der fraktionierten Destillation

[1]) In der ursprünglichen Darstellung der Kurven für Nr. 5 und 6 kommt ein Inflexionspunkt im Zweige ED vor. Dieser verschwindet aber, wenn man die Konzentration aus Gewichtsprozenten in Molekülprozente umrechnet.

ist es von Belang, daſs bei den meisten Paaren ein Minimumsiedepunkt gefunden ist, der sehr wenig niedriger liegt als derjenige der niedrigst siedenden Komponente. Diese läſst sich also durch Destillation aus den Mischungen mit kleinen Anteilen der zweiten Komponente sicher nicht rein darstellen, es sei denn, daſs man durch Druckänderung eine Siedepunktskurve bekommen kann, worin das Minimum verschwunden ist[1]).

Unter die Gemische, die ein Minimum aufweisen, gehören viele Paare, deren eine oder beide Komponenten zu den assoziierenden Stoffen zählen. Die Ursache, daſs hierbei so oft ein Minimum auftritt, liegt in einem Umstande, der zuerst durch Pettitt und Ebersole auf Veranlassung Bancrofts hervorgehoben ist, nämlich daſs vielfach die Siedepunktskurven solcher Komponenten einander durchschneiden. Denn, bei der Temperatur, wo sie denselben Dampfdruck haben, wird — wie wir früher sahen — die p, x-Kurve höchst wahrscheinlich[2]) ein Maximum (oder Minimum) aufweisen und daher in dieser Gegend auch ein Minimum- (oder Maximum-)siedepunkt bestehen. Unter den in der Tabelle verzeichneten Paaren ist diese Besonderheit z. B. bei Nr. 3 bis 9 vorhanden.

Dagegen scheinen normale Stoffe selten[3]) einen Schnittpunkt ihrer Dampfdruckkurven aufzuweisen und daher ist das Vorkommen eines Siedepunktsminimums viel weniger wahrscheinlich, jedoch nicht ausgeschlossen (siehe Nr. 1, 2 und Nr. 1, 2 der Tabelle, S. 37).

Daſs das im Minimum konstant siedende Gemisch keine chemische Verbindung ist, haben wir bereits bei den p, x-Kurven besprochen. Doch ist hier viel weniger als bei den Gemischen, die einen maximalen Siedepunkt haben, erwiesen, daſs sich die Zusammensetzung dieses Gemisches mit dem Siededruck kontinuierlich ändert. Hierüber werden wir weiter in §. 2, IV, 4 handeln.

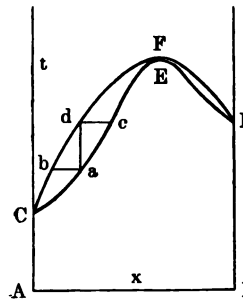
---

[1]) Bei vielen Alkoholen und Wasser (siehe auch Nr. 11) ist die Sachlage so: Konowalow, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 1536 (1886) und Sydney Young, Journ. Chem. Soc. 81, 735 (1902). — [2]) Ebersole fand nur fünf Paare, die einen Schnittpunkt geben und für die doch kein Minimum (oder Maximum) bekannt ist. Bei genauerer Untersuchung wird sich der Widerspruch wohl aufheben. — [3]) Nach der Theorie von van der Waals ist ein Schnittpunkt nicht unmöglich.

4. Siedepunktskurven mit einem Maximum.

Den p, x-Kurven, die ein Minimum aufweisen, entsprechen t, x-Kurven mit einem Maximum (siehe S. 61). Aus der Betrachtung der nebenstehenden Fig. 35 erhellt nun sofort, daſs eine Flüssigkeit a beim Sieden unter konstantem Druck zuerst den Dampf b liefert, danach — wenn sie mit dem entwickelten Dampf in Berührung bleibt — sich von a nach c verschiebt, während der Dampf die Strecke bd durchläuft. Beide verschieben sich also in der Richtung zum Maximum. Zur rechten Seite des Maximums verläuft die Änderung in entgegengesetzter Richtung, die Verschiebung findet daher auch wieder in der Richtung des Maximums statt.

Fig. 35.



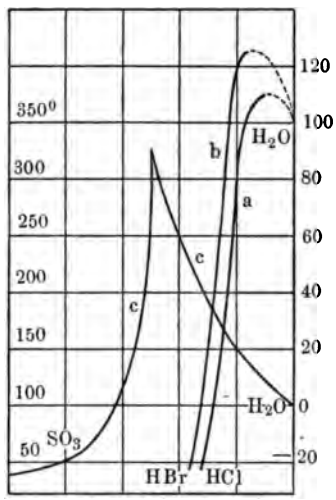
Wird der Dampf weggeführt, dann kann der flüssige Rückstand von beiden Seiten her die Zusammensetzung des Maximums erreichen, während man durch Kondensation der Dämpfe und wiederholte Destillation daraus einerseits die Komponente A, andererseits B bekommt. Die Flüssigkeit im Maximumpunkte destilliert wieder unverändert.

Roscoe hatte bereits bei seinen Untersuchungen über die konstant siedenden Gemische von Wasser mit allerlei Säuren erwiesen, daſs, wegen des Unterschiedes zwischen flüssiger Mischung und Dampf in ihrer Zusammensetzung, Mischungen von sehr verschiedener Konzentration bei fortgesetztem Sieden alle die Zusammensetzung der konstant siedenden Mischung erreichen, die mit ihrem Dampfe gleiche Zusammensetzung hat. Konowalow hat zuerst hervorgehoben, daſs es sich hier um einen Maximumsiedepunkt handelt.

Es ist bis jetzt kein einziges Paar mit Maximum bekannt, wofür Gas- und Flüssigkeitskurven beide studiert sind; es giebt sogar nur einige wenige Systeme, wofür die Flüssigkeitskurve oder ein Teil derselben bekannt ist. Zuerst das System Aceton

+ Chloroform [1]), wo die Kurve ganz [2]) konkav ist, also gerade die Umkehrung der p, x-Kurve (S. 45, Fig. 17). Weiter ist ein Teil der Siedepunktskurve für Salzsäurelösungen aus Roscoes [3]) und meinen [4]) Untersuchungen über den Gehalt dieser Lösungen bei Atmosphärendruck und verschiedenen Temperaturen bekannt (Kurve *a*, Fig. 36). Nur der Teil vom Maximum bis zu reinem Wasser fehlt. Hiermit zeigt sehr grofse Übereinstimmung die von mir [5]) für HBr-H_2O bestimmte Kurve *b*. Kurve *c* stellt die Siedepunkte der SO_3-Wassergemische nach Lunge [6]), Marignac [7]) und Knietsch [8]) dar, für welche das Maximum bei 50,8 Mol.-Proz. SO_3 liegt. Diese Kurve ist in so starkem Mafse konvex, dafs es fast so scheint, als ob sie aus zwei unabhängigen Zweigen bestände, die einen Schnittpunkt aufweisen. Dies würde der Fall sein, wenn flüssiges H_2SO_4 nur aus einer einzigen Molekelart bestände. In diesem Falle sollte dann auch der Schnittpunkt genau bei H_2SO_4 liegen. Eben weil dies nicht zutrifft, ist H_2SO_4 teilweise dissociiert, und mufs der Gipfel ein Maximum sein, in seiner Nähe also die Kurve konkav werden. Die grofse Annäherung der Lage des Maximums an die Konzentration H_2SO_4 und die äufserst starke Erhöhung des Siedepunktes im Vergleich zu den Komponenten SO_3 und H_2O sind jedoch ein wichtiger Beweis, dafs flüssiges H_2SO_4 fast ausschliefslich aus Molekeln dieser Zusammensetzung besteht.

Fig. 36.



Neben dieser kleinen Anzahl Siedekurven sind aber mehrere

[1]) Thayer, Journ. of Phys. Chem. **3**, 38 (1899). — [2]) Wenigstens wenn man die Konzentration auf Mol.-Prozente berechnet. — [3]) Lieb. Ann. **112**, 337 (1859). — [4]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **3**, 86 (1884). — [5]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **4**, 103 (1885). — [6]) Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 370 (1878). — [7]) Ann. Chim. Phys. [3] **39**, 184 (1853). — [8]) Ber. deutsch. chem. Ges. **34**, 4110 (1901).

Maximumpunkte bekannt, da es experimentell ziemlich leicht ist, die Mischung mit dem maximalen Siedepunkte durch fortgesetztes Sieden bei konstantem Drucke darzustellen, zumal wenn dafür der atmosphärische Druck gewählt wird. Roscoe hat auf diese Weise bei mehreren Mischungen die konstant siedende aufgesucht und auch an einzelnen bewiesen, dafs dieselbe rückständige Flüssigkeit erhalten wird, wie wenn man bei der Temperatur ihres Siedepunktes Luft durchleitet (siehe S. 46), die geeignetste Methode, um die konstant siedende Mischung bei tieferen Temperaturen zu bekommen, wo ihr Druck zu niedrig ist, um dabei sieden lassen zu können.

In der nebenstehenden Tabelle sind die bekannten, bei einer maximalen Temperatur und atmosphärischem Drucke konstant siedenden Gemische zusammengestellt; es bedeuten darin T_1 und T_2 die Siedepunkte der Komponenten, T_m der Maximalsiedepunkt und x_m die Konzentration der konstant siedenden Mischung in Mol.-Prozenten der zweiten Komponente.

Bei fast allen diesen Systemen ist beträchtliche Wärmeentwickelung bei der Vermischung der Komponenten beobachtet. Doch kann dies ohne weiteres nicht als Beweis für die Existenz einer oder mehrerer chemischer Verbindungen in den flüssigen Gemischen gelten, wiewohl die Wahrscheinlichkeit für diejenigen Systeme erhöht wird, wo feste Verbindungen sich bei niedrigeren Temperaturen ausscheiden können, wie bei Nr. 3 bis 8, 10, 11, 15, 16, und noch mehr, wenn im Dampf unweit des maximalen Siedepunktes teilweise Verbindung auftritt, wie bei 8 und 17.

Auch die Lage des Maximums läfst aus Gründen, die bereits S. 56 angeführt wurden, meistens keinen sicheren Schlufs über die Art der Bindung zu, es sei denn, dafs das Maximum so ausgesprochen ist, wie bei H_2SO_4.

In Übereinstimmung mit der bei den Siedepunktskurven mit Minimum beobachteten Regel finden wir hier das Maximum stets in um so gröfserer Nähe der Komponente mit dem höchsten Siedepunkt, je gröfser der Unterschied zwischen T_1 und T_2.

Von den verzeichneten Paaren haben nach Ebersole Nr. 1 und 2 Dampfdruckkurven, die sich schneiden; bei Nr. 3 bis

Nr.	1. Komponente	2. Komponente	T_1 Grad	T_2 Grad	T_m Grad	x_m Mol-Proz.	Beobachter
1	Aceton	Chloroform	55,4	60,4	63,4	81	Thayer[1])
2	Methylacetat	„	56	60,4	64,5	68,6	Ryland[2])
3	HCl	Wasser	— 84	100	110	89	Roscoe[3])
4	HBr	„	— 65	100	126	83	„
5	HJ	„	— 34	100	127	84	„
6	HF	„	19	100	?	65,4	„
7	HNO_3	„	86	100	120,5	62,2	„
8	SO_3	„	47	100	338	50,8	„
9	Ameisensäure	„	99,9	100	107,1	48,3	„
10	H_2O	$HClO_4$	100	110	203	32	„
11	„	N_2H_4	100	113,5	120	58,5	Lobry de Bruyn[4])
12	Pyridin	Propionsäure	116,7	140,7	151	67	André[5])
13	„	Essigsäure	116,7	118,1	140	60	„
14	„	Ameisensäure	116,7	100	149	72,8	„
15	Trimethylamin	Essigsäure	9	118	154	80	„
16	„	Ameisensäure	9	100	179	71	„
17	HCl	Methyläther	— 84	— 21	— 2	54,5	Friedel[6])

[1]) l. c. — [2]) l. c. — [3]) l. c. und weiter Lieb. Ann. **116**, 203 (1860); **121**, 346 (1862); **125**, 319 (1863). — [4]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **13**, 433 (1894) u. Kon. Akad. Wet. 1902, S. 155. — [5]) Bull. Soc. Chim [3] **21**, 275, 285 (1899). — [6]) l. c., S. 45.

8, 10 und 17 ist dies jedoch nicht der Fall. Bei den anderen fehlen die Daten zur Beurteilung.

Wie sich die Lage des Maximumsiedepunktes mit dem Drucke ändert, werden wir in §. 2, IV, 6 sehen.

5. Ergebnisse der Theorie der verdünnten Lösungen.

Durch die Einführung der Beckmannschen Methoden[1]) hat sich die Messung der Siedepunktsänderung als ein an Genauigkeit und Bequemlichkeit der Dampfdruckmessung erheblich überlegenes Mittel zur Bestimmung des Molekularzustandes eines gelösten Stoffes in verdünnter Lösung erwiesen. Wir haben dadurch eine grofse Erweiterung unserer Kenntnisse über die Molekulargröfse wenig flüchtiger Stoffe in flüchtigen Lösungsmitteln gewonnen.

Nach Arrhenius[2]) gilt für solche die Formel

$$dT = \frac{0{,}02\,T^2}{Q} \times x_1,$$

worin dT gleich der Siedepunktserhöhung, wenn die Lösung x_1 Mol.-Proz. des gelösten Stoffes enthält, T die absolute Siedetemperatur und Q die molekulare Verdampfungswärme des Lösungsmittels ist.

Die Methode hat sich für alle Fälle bewährt, wo der gelöste Stoff nur in einfachen oder Doppelmolekeln auftritt. Dagegen haben sich bei ihrer Anwendung auf wässerige Lösungen von Elektrolyten, ebenso wenig wie bei den Dampfdruckmessungen (S. 50) unzweideutige Resultate ergeben[3]).

In den genannten Beispielen wird nur die Siedepunktskurve der Flüssigkeit zur Ableitung des Molekularzustandes der Lösung benutzt. Nur sehr wenige Untersuchungen sind an solchen Lösungen angestellt, in denen auch der gelöste Bestandteil merkbar flüchtig ist.

Die Theorie der verdünnten Lösungen führt zu dem Resultat[4]), dafs, im Unterschied mit dem einfacheren Falle, wo der gelöste

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 539 (1891). — [2]) Ibid. 4, 550 (1891). — [3]) Siehe Smits, Zeitschr. f. physik. Chemie 39, 385 (1901). — [4]) Planck, ibid. 2, 411 (1888); Nernst, ibid. 8, 128 (1891); van der Waals, Kontinuität 2, 141 (1900).

Stoff keine meſsbare Flüchtigkeit hat, die Siedepunktserhöhung nicht mehr proportional der Konzentration x_1 der Lösung, sondern proportional $x_1 - x_2$ ist, wenn x_2 die Konzentration des Dampfes ist. Die Siedepunktserhöhung ist also niedriger, als wenn der gelöste Stoff keinen Dampf entwickelt. Dies ist von Nernst auch qualitativ bewiesen.

Für die Ableitung des Molekulargewichts des gelösten Stoffes ist jetzt also die Kenntnis der beiden Siedepunktskurven nötig. Es liegt nur die Untersuchung Beckmanns[1]) über Lösungen von Jod in verschiedenen Lösungsmitteln vor, wofür die nötigen Berechnungen ausgeführt wurden.

Treten im Dampf ebenso wie in der Lösung mehrere Molekelgattungen auf, so wird die Berechnung sehr verwickelt und ist nur für einen Fall, nämlich die Siedepunktsänderung von Benzol durch Essigsäure, wobei ein Minimum auftritt, durch Nernst ausgeführt worden.

Berechnungen über das Molekulargewicht der leichter flüchtigen Komponente aus den Siedepunktserniedrigungen der schwerer flüchtigen sind niemals angestellt worden, während der Verlauf der Siedepunktskurven bei mittleren Konzentrationen, wegen Mangels einer brauchbaren Theorie, zur Ableitung des Molekularzustandes der beiden Komponenten nicht benutzt werden kann.

IV. Die p, t, x-Fläche.

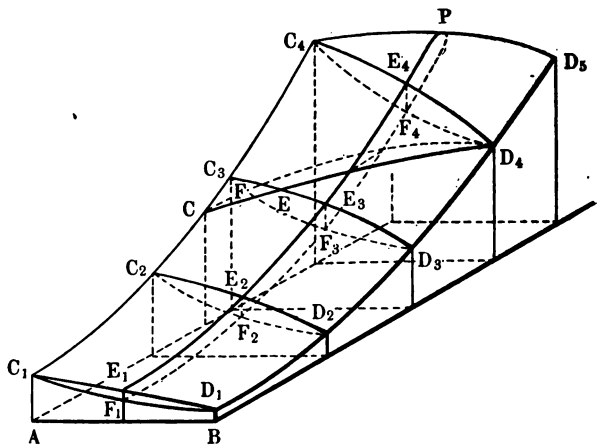
1. Ableitung der Fläche.

Wenn für ein binäres System zu allen Werten von T die p, x-Kurven bestimmt wären, so würde man diese auf einer T-Axe auftragen können. In Fig. 37 (a. f. S.) sind vier derartige Isothermen verzeichnet. Die Reihe der Punkte $C_1 \ldots C_4$ giebt die Dampfdruckkurve der Komponente A, die Punkte $D_1 \ldots D_5$ die Dampfdruckkurve für B. Die Flüssigkeitskurven CED bilden zusammen eine obere Flüssigkeitsfläche, die Gaskurven CFD eine untere Dampffläche. Alle Punkte unterhalb der Dampf-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 17, 110 (1895).

fläche stellen Zustände ungesättigter Dämpfe dar, alle Punkte oberhalb der Flüssigkeitsfläche komprimierte Flüssigkeiten. Die Punkte der beiden Flächen geben die ganze Reihe koexistierender Phasen an, wobei die zusammengehörigen auf einer der x-Axe parallelen Geraden liegen. Die zwischen beiden gelegenen Punkte entsprechen Zuständen, welche — Verzögerungserscheinungen ausgeschlossen — nicht homogen realisierbar sind,

Fig. 37.



sondern Komplexe der beiden Phasen darstellen, die durch die Schnittpunkte einer der x-Axe parallelen Gerade mit den beiden Flächen angegeben werden.

Wie man leicht in der Figur sieht, wird ein Schnitt für konstanten Druck zwei Siedekurven geben, wie CED_4 und CFD_4, und es stimmen hier die Punkte oberhalb der Gaskurven mit dem Raume unterhalb der unteren Fläche und die Punkte unterhalb der Flüssigkeitskurven mit dem Raume oberhalb der Flüssigkeitsfläche. Somit können beide Flächen sowohl aus einer Reihe Siedekurven als aus einer Reihe Dampfdruckkurven aufgebaut werden.

Weder die einen noch die anderen Kurvenpaare sind jedoch geeignet, die Gestalt der beiden Flächen in der Nähe der kritischen Gegend abzuleiten. Daher blieb diese unbekannt, so-

lange die Eigenschaften der p,t-Figur für konstante x-Werte nicht näher untersucht waren.

2. Schnitte für x = konstant.

Bringt man in Fig. 37 Schnitte für konstante x-Werte an, so bekommt man dadurch auch wieder zwei Kurven, eine untere Dampf- und eine obere Flüssigkeitskurve, $F_1F_2F_4P$ und $E_1E_2E_4P$, zusammen auch wohl die Grenzkurven des Gemisches genannt. Beide werden sich im allgemeinen für die mittleren x-Werte am meisten voneinander entfernen und sich an den Seiten für $x = 0$ und $x = 1$ wieder zu den Dampfdruckkurven der Komponenten vereinigen. Die vertikale Distanz E_1F_1 u. s. w. bei bestimmter Temperatur stellt die Druckerhöhung (siehe S. 15) während der Verflüssigung des bestimmten Gemisches dar.

Vielerlei anomale Erscheinungen, welche dabei in der kritischen Gegend von Andrews, Cailletet und van der Waals beobachtet waren, gaben Veranlassung, beide Kurven näher zu untersuchen. Die theoretische Behandlung wurde von Duhem[1]) unternommen, von Kuenen[2]) fortgesetzt und von van der Waals vervollständigt, während es Kuenen zuerst gelang, eine vollkommen klare Darstellung aller kritischen Erscheinungen an einem Gemisch von CO_2 und CH_3Cl zu finden, welche durch die Theorie von van der Waals vollständig wiedergegeben werden. Für die ausführliche Betrachtung aller kritischen Erscheinungen mufs auf die Arbeit dieses Forschers verwiesen werden. Wir wollen hier nur die wichtigsten qualitativen Ergebnisse anführen. Es erwies sich zuerst, dafs die obere und untere Grenzkurve sich in der kritischen Gegend zu einer stetigen Schlinge vereinigen. Da dies für alle x-Werte der Fall ist, so bilden die beiden Flächen eigentlich nur zwei Blätter einer Oberfläche, die an zwei Seiten von den Dampfdruckkurven der Komponenten und an der dritten Seite von einer Kurve C_4PD_5 begrenzt wird, welche die umhüllende Kurve der Grenzkurven bildet und deren Endpunkte

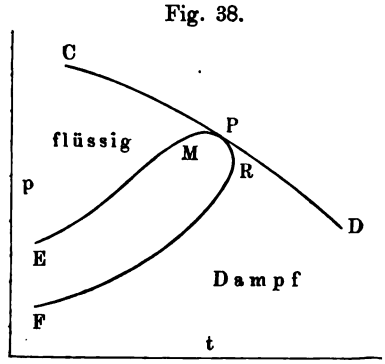
[1]) Dissolutions et Mélanges 3, 47 (1894); Journ. of Phys. Chem. 1, 273 (1897) und 5, 91 (1901). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 11, 38 (1893) und 24, 667 (1897).

die kritischen Punkte der Komponenten sind. van der Waals hat diese Kurve $C_4 P D_5$ die Faltenpunktskurve genannt, wegen der Rolle, welche sie in der thermodynamischen Fläche der freien Energie spielt, die Funktion, auf der seine Theorie der binären Gemische basiert.

Die Punkte P, in denen diese Kurve die Grenzkurven berührt, bilden nun für die verschiedenen Gemische den Übergang zwischen dem Flüssigkeitszweig EMP und dem Dampfzweig[1]) PRF (Fig. 38), daher hat Duhem die Kurve $C_4 P D_5$ die kritische Kurve genannt. In diesem Punkte werden die flüssige und gasförmige Phase des betreffenden Gemisches identisch, daher kann man ihn auch mit vollem Rechte, wie Duhem und andere, den kritischen Punkt nennen.

Für einen einheitlichen Stoff ist der kritische Punkt zugleich die höchste Temperatur und der höchste Druck, bei welchen ein zweiphasiges Gleichgewicht besteht; für die Gemische sind diese Punkte, R[2]) und M, im allgemeinen von P verschieden. Bei der in Fig. 38 verzeichneten Lage steigt also die Flüssigkeitskurve nicht bis zu ihrem Endpunkt, sondern besitzt zuvor ein Maximum M.

Fig. 38.



Auf allen Isothermen, die unterhalb P gelegen sind, verläuft die Kondensation normal. Zwischen P und R dagegen findet bei Druckerhöhung zuerst Kondensation statt, bei fortgesetzter Druckerhöhung schneidet man aber die Gaskurve zum zweiten Male und tritt wieder in das Dampfgebiet über. Daher mufs die flüssige Phase zuerst zugenommen, später wieder bis Null abgenommen haben. Diese früher ungeahnte Erscheinung ist von Kuenen zuerst sorgfältig unter-

[1]) Duhem nennt MP ligne d'ébullition (boiling line), PR ligne de rosée (dew line). — [2]) van der Waals nennt R den kritischen Berührungspunkt.

sucht und retrograde Kondensation genannt. Oberhalb R ist gar keine Kondensation mehr möglich. Zwischen P und M kommt man umgekehrt bei konstantem Druck durch Temperaturerhöhung zuerst in das heterogene Gebiet, danach wieder in das flüssige. Hier tritt also vorübergehend Dampf auf. Da das Maximum bei den gut untersuchten Beispielen sehr wenig ausgesprochen ist, ist diese retrograde Verdampfung[1]) noch nicht zur Beachtung gelangt.

Eine zweite Möglichkeit ist in Fig. 39 verzeichnet. Man sieht leicht, dafs hierbei sowohl auf einer Isotherme zwischen P

Fig. 39.

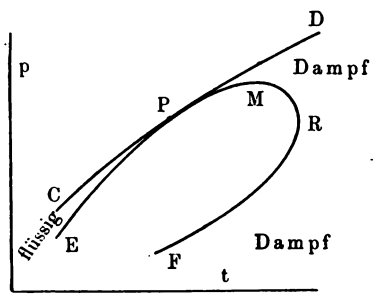
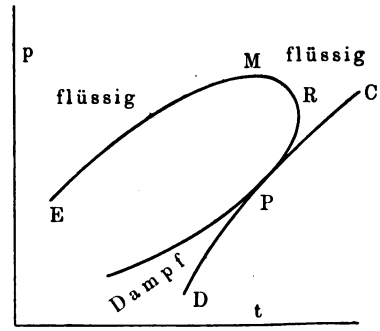


Fig. 40.



und R, als auch auf einer Isobare zwischen P und M retrograde Kondensation auftritt.

Eine dritte Möglichkeit stellt Fig. 40 dar, wo zwischen P und R isothermisch und zwischen P und M isobarisch retrograde Verdampfung eintreten kann. Die Erscheinung ist isothermisch auch noch nicht mit Sicherheit konstatiert.

3. Umwandlungen bei konstantem Volum.

Die p, x-Kurven boten Gelegenheit, die Umwandlungen zu betrachten, welche ein bestimmtes Gemisch durch Volumänderung bei konstanter Temperatur erleidet; die t, x-Kurven erlaubten das-

[1]) Der Name stammt von Duhem, wurde jedoch bisher nur für die isothermische Erscheinung gebraucht, die bei der Anordnung MRP auftritt. Kuenen nannte sie retrograde Kondensation der zweiten Art.

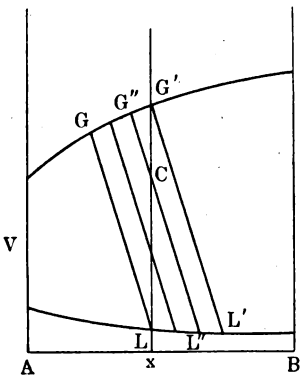
selbe für die Umwandlungen bei konstantem Druck durch Änderung des Wärmeinhaltes (siehe S. 15 u. 62). Die p,t-Kurven für ein bestimmtes Gemisch geben nun die Zusammenstellung aller Temperaturgrenzen bei konstantem Drucke oder aller Druckgrenzen bei konstanter Temperatur, wobei Flüssigkeit und Dampf koexistieren können, bieten jedoch in dieser Hinsicht nichts Neues, was nicht aus der Betrachtung der gesamten p, x- oder t, x-Kurven entnommen werden konnte, zumal wenn man diese auch für die kritische Umgebung abgeleitet hat, wie wir sub 8 thun werden.

Dagegen bieten die p, t-Kurven Gelegenheit zur Darstellung einer anderen Art Umwandlungen, nämlich derjenigen, welche sich vollziehen, wenn man einem bestimmten Gemische bei konstantem Volum Wärme zuführt oder entzieht.

Fangen wir mit einem Gemisch an, das bei der Anfangstemperatur teilweise flüssig, teilweise als Dampf besteht, dann wird sein Druck vom Volum des verschlossen gedachten Gefäfses, worin es sich befindet, abhängig sein. Derselbe wird jedenfalls zwischen den zu der anwesenden Temperatur gehörenden Druckwerten der Zweige EP und FP der p, t-Schlinge liegen. Je gröfser das Volum des Gefäfses, worin die Mischung enthalten ist, um so gröfser die Dampfmenge, um so geringer die Flüssigkeit und um so näher der Druck dem Punkte der Kurve FP. Je kleiner das Volum, um so näher dem Punkte der Kurve EP. Führen wir jetzt Wärme zu, während das Volum ungeändert bleibt, so wird sich bei einer höheren Temperatur die Mischung auf andere Weise in Flüssigkeit und Dampf verteilen, der Druck wird sich erhöhen, aber, weil noch stets die Gegenwart der beiden Phasen vorausgesetzt wird, sich noch zwischen den Kurven EP und FP befinden. Man bekommt also eine bestimmte, zwischen den beiden Grenzkurven gelegene p,t-Kurve für jedes Volum, und diese Zwischenkurven liegen desto höher, je kleiner das Volum war, oder umgekehrt. Ihre genaue Lage, sowie die Volumverhältnisse und die Zusammensetzung der beiden Phasen ist jedoch nur zu bestimmen bei Kenntnis der Volumverhältnisse der Dampf- und Flüssigkeitsgemische für die in Betracht kommenden Temperaturen. Sind diese bekannt, so können die benötigten Daten folgendermafsen

abgeleitet werden. Fig. 41 ist eine Darstellung der Molekularvolumina der Komponenten und ihrer Gemische in flüssiger Form und als koexistierender Dampf für eine bestimmte Temperatur. Die Kurve $L L'$ giebt die Molekularvolumina in der flüssigen Form. Die Kurve ist ein wenig konvex zur x-Achse, weil meistens bei der Mischung zweier Flüssigkeiten Kontraktion stattfindet. $G G'$ gilt für die Dampfvolumina. Weil A den gröfsten Dampfdruck hat, ist das Molekularvolum seines gesättigten Dampfes am kleinsten. Wäre die Gaskurve p, x eine gerade Linie, so würde $G G'$ auch eine Gerade sein, solange die Gasgesetze für die gesättigten Dämpfe gültig bleiben. Weil aber die Gaskurve in der p, x-Figur meistens für jeden x-Wert einen niedrigeren Druck anzeigt, als dem arithmetischen Mittel aus den Drucken der Komponenten entsprechen würde, so hat in diesem Falle die Mischung ein gröfseres Molekularvolum als das mittlere, daher ist die Dampfkurve $G G'$ konkav zur x-Achse gezeichnet.

Fig. 41.



Sind nun die beiden Volumkurven $L L'$ und $G G'$ bekannt, so kann man für eine Mischung der Konzentration x sofort das Volum L ablesen, bei dem dieselbe ganz flüssig, und das Volum G', bei dem sie ganz dampfförmig ist. Ist das Totalvolum ein zwischengelegenes, so bekommt man die Mengen und die Zusammensetzung der zwei Phasen, wenn man eine Reihe Linien wie $G L$ u. s. w. zieht. Diese vereinigen für die koexistierenden Phasen die v, x-Werte, welche die genommene Mischung beim Übergang von L zu G durchläuft. Die zu einander gehörigen x_L- und x_G-Werte sind einer p, x-Figur zu entnehmen.

Ist nun z. B. das Totalvolum angegeben durch den Punkt C, so liegt dieser Punkt auf der Verbindungslinie $G'' L''$. Daher ist bei diesem Volum G'' die Dampfphase und L'' die Flüssigkeit. Die Konzentrationen beider sind auf der x-Achse abzulesen.

Seien sie x_g und x_l, dann verhalten sich die Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit wie $(x - x_l) : (x_g - x)$, oder wie $CL'' : CG''$.

Nimmt man nochmals die p,x-Figur zu Hülfe, so kann man darin auch den Druck p ablesen, welcher zu den Phasen der Konzentration x_g und x_l gehört: somit sind alle gewünschten Daten bekannt, die den Zustand des zweiphasigen Gemisches bei t^0 und dem Volum V ausdrücken.

Geht man jetzt zu einer höheren Temperatur über, so ändert sich die Fig. 41 derart, dafs die L-Kurve wegen der Ausdehnung der Flüssigkeit ein wenig steigt, die G-Kurve dagegen sich, wegen der Zunahme der Dampfdrucke, viel mehr erniedrigt. Dadurch werden die Linien GL sich auch verschieben, und dazu kommt noch die Veränderung in den x-Werten ihrer Endpunkte wegen der veränderten Temperatur. Ist die Fig. 41 für die höhere Temperatur und ebenso die p,x-Figur bekannt, so können für dasselbe Volum C der Mischung alle Daten wieder bestimmt werden.

Die Hauptfolge aller Änderungen ist wohl, dafs der Punkt G' der Dampfkurve jetzt viel näher an C gekommen ist. Bei einer noch höheren Temperatur werden sie zusammenfallen, d. h. bei dieser Temperatur wäre in der ursprünglich zweiphasigen Mischung die Flüssigkeit verschwunden und oberhalb derselben würde die Mischung in Form eines ungesättigten Dampfes anwesend sein.

Wäre aber das Anfangsvolum der zweiphasigen Mischung so klein gewesen, dafs C ganz in der Nähe von L gelegen war, so würde umgekehrt bei Temperaturerhöhung die Kurve LL' zuerst C erreichen, d. h. in der Mischung würde der Dampf verschwinden und der Raum wäre bei dieser Temperatur ganz mit Flüssigkeit gefüllt, deren Druck sich bei noch höherer Temperatur stark vergröfsern würde.

Wir kommen also zu dem Schlufs, dafs die Reihe der Zwischenkurven, welche man für verschiedene Werte des Totalvolums zwischen den Grenzkurven ziehen kann, bei gröfseren Werten des

Volums in einem Punkte des Dampfzweiges FP enden, der desto höher gelegen ist, je kleiner das Volum war.

Ist das Volum kleiner als das Volum im kritischen Punkte P, so laufen dagegen die Zwischenkurven in Punkte des Flüssigkeitszweiges EP aus, und jetzt bei desto niedrigerer Temperatur, je kleiner das Totalvolum war.

Da bei Temperaturerniedrigung die Kurven LL' und GG' sich beide von C entfernen, bleiben in jeder Mischung, die teilweise flüssig und dampfförmig ist, bei weiterer Abkühlung die beiden Phasen stets erhalten. Alle Zwischenkurven laufen also nach unten fort, ohne die Grenzkurven weiter zu schneiden.

Der kritische Punkt einer bestimmten Mischung ist daher beim Erhitzen nur zur erreichen, wenn das Volum der Mischung dem kritischen Volum gleich ist.

4. Flächen einfacher Gestalt.

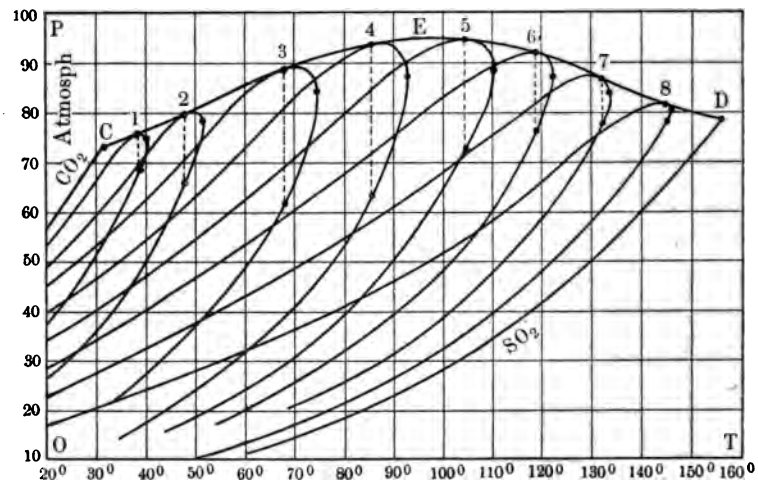
Die p, t, x-Fläche mit ihren zwei Blättern kann nun in der kritischen Gegend am einfachsten durch eine Reihe p, t-Kurven für aufeinander folgende x-Werte dargestellt werden. Sogar läfst sich ihre allgemeine Gestalt bereits ziemlich leicht übersehen, wenn man diese Kurven alle in einer p, t-Ebene zeichnet, welche also die Projektion der p, t, x-Fläche darstellt. So giebt Fig. 42 (a. f. S.) die Verhältnisse der Gemische von CO_2 und SO_2 nach Caubet[1]), welcher acht Mischungen untersuchte.

Ganz ähnlich sieht die Figur für das System $CO_2 + CH_3Cl$ aus, wofür Caubet die Untersuchungen von Kuenen vervollständigte. Nur haben hier in den Mischungen, die reich an CO_2 sind, die beiden Zweige der p, t-Kurve eine gröfsere Entfernung. Die kritische Kurve CD zeigt in beiden Beispielen die Besonderheit, dafs sie ein Druckmaximum in E besitzt. Zur linken Seite desselben liegt also die Reihenfolge PMR, zur rechten MPR auf der p, t-Schlinge vor. In Übereinstimmung hiermit ist von Caubet an einer grofsen Reihe letzterer Mischungen die isothermische retrograde Kondensation verfolgt. Im Maximum der kritischen Kurve fällt P mit M zusammen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 40, 284 (1902).

Ist der Unterschied zwischen den kritischen Temperaturen C und D sehr klein, so kann der Druck auf der kritischen Kurve von C bis D auch stetig fallen, wie Kuenen[1]) beim System $CO_2 + C_2H_2$ gefunden hat. Bei grofsen Unterschieden der kritischen Temperaturen wird dagegen der Maximumdruck in der kritischen Kurve sehr stark. Dies geht aus den Messungen von Verschaffelt[2]) über Gemische von $H_2 + CO_2$ und ebenso

Fig. 42.



aus früheren Daten anderer Autoren hervor. Eine vollständige Untersuchung liegt noch nicht vor, doch aus den zusammenstellenden Betrachtungen Hartmanns[3]) ersieht man, dafs in solchen Gemischen der Maximumdruck der kritischen Kurve mehrere hundert Atmosphären betragen kann.

In allen diesen Beispielen hat die Substanz mit dem gröfsten Dampfdruck auch die niedrigste kritische Temperatur. Die wenigen Beispiele, worin der umgekehrte Fall auftritt, gehören zur folgenden Kategorie, so dafs kein System bekannt ist, wobei die kritische Kurve von C nach D zu gleicher Zeit in Temperatur wie in Druck absteigend ist.

---

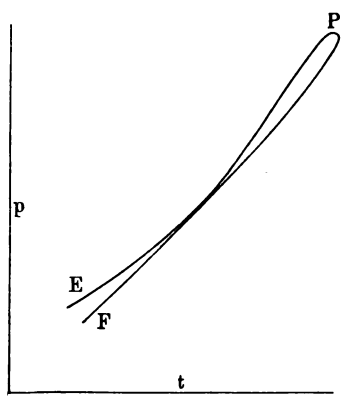
[1]) Phil. Mag. Aug. 1897, S. 182. — [2]) Kon. Akad. Wet. Amsterdam 1898, p. 281, und 1899, p. 389. — [3]) l. c., S. 17.

5. Flächen mit einer Maximumkurve.

In der obigen Figur wurde die p, t, x-Fläche gänzlich umhüllt durch die kritische Kurve der Mischungen und die Dampfdruckkurven der beiden Komponenten. Dies ist der Fall, wenn die Grenzkurven aller Gemische zwischen den Dampfdruckkurven eingeschlossen sind, und man erkennt, dafs dieser Fall auftritt, wenn die p, x-Kurven bei konstanter Temperatur alle gleichmäfsig vom höchsten bis zum niedrigsten Druck absteigen.

Anders steht die Sache, wenn die p, x-Kurven einen Maximumpunkt zeigen, worin sich Flüssigkeits- und Dampfkurve berühren. Bliebe die Zusammensetzung dieses Maximalgemisches bei Verschiebung der Temperatur ungeändert, so würden für diese Mischung die beiden Grenzkurven stets in eine p, t-Kurve zusammenfallen, welche zu gleicher Zeit die höchsten Punkte der p, t, x-Fläche bilden würde. Im allgemeinen verschiebt sich aber der Gehalt der Maximalmischung mit der Temperatur, daher werden für jedes Gemisch nur bei einer einzigen Temperatur die beiden Grenzkurven zusammenfallen, sie bekommen daher im allgemeinen die Gestalt der Fig. 43. Mit der Temperatur verschiebt sich der Berührungspunkt zu anderen Konzentrationen, und die Kurve, welche auf der p, t, x-Fläche alle diese Punkte verbindet, ist jetzt die Maximumkurve, welche die linke Begrenzung der p, t-Projektion bildet.

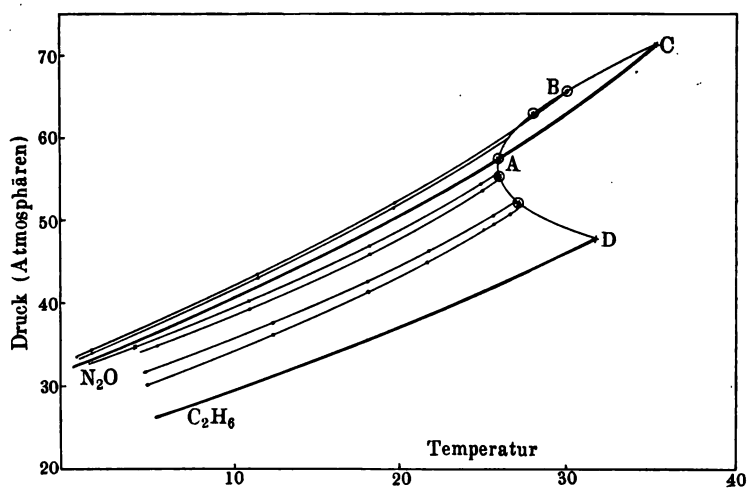
Fig. 43.



Für die meisten Systeme, die bei niedrigen Temperaturen ein Gemisch mit Druckmaximum aufweisen, ist die Verschiebung dieses Maximums nicht bis zur kritischen Gegend verfolgt. Es besteht also die Möglichkeit, dafs für einzelne die Maximumkurve sich bei Temperaturerhöhung so weit verschiebt, dafs sie auf eine der Seiten trifft, also bei noch höheren Temperaturen das Maximum verschwindet. In den Beispielen, die bis zur

kritischen Gegend untersucht sind, hat es sich jedoch herausgestellt, dafs das Maximum bis zum Ende bestehen bleibt, und dafs in allen diesen Fällen die kritische Kurve ein Temperaturminimum aufweist. Fig. 44 stellt einen derartigen Fall dar für das System $N_2O + C_2H_6$, das von Kuenen[1]) untersucht wurde. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Systemen $C_2H_2 + C_2H_6$ und $CO_2 + C_2H_6$, die ebenfalls von Kuenen untersucht

Fig. 44.



sind, und beim System $HCl + C_2H_6$ von Quint[2]). Nach der Theorie von van der Waals ist das Zusammenfallen von Maximumdruck und Minimum der kritischen Temperaturen wenigstens bei solchen Paaren, die keinen zu grofsen Unterschied der kritischen Temperaturen zeigen, zu erwarten.

Die kritische Kurve CD, Fig. 44, weist zwei besondere Punkte auf, die Minimumtemperatur A und den Punkt B, wo die Maximumkurve die kritische Kurve trifft. van der Waals hat bewiesen, dafs die Maximumkurve in B die kritische Kurve berührt. Für das Gemisch, dessen kritische Temperatur in A liegt, fallen die Punkte P und R der Grenzkurven zusammen; für das Gemisch, dessen kritische Temperatur in B liegt, ist dieser Punkt zu

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 24, 667 (1897). — [2]) Siehe S. 37.

gleicher Zeit ein Berührungspunkt der Grenzkurven, so dafs hier die Punkte P, M, R alle drei zusammenfallen. Für dieses einzige Gemisch sind also die kritischen Umstände völlig denjenigen eines einheitlichen Stoffes gleich.

Der Teil CB der kritischen Kurve stimmt mit Fig. 39, der Teil BA mit Fig. 40, der Teil AD mit Fig. 38. Daher haben wir successiv auf den Grenzkurven die Reihenfolge PMR, MRP, MPR. Auch daraus ergiebt sich notwendigerweise das Zusammenfallen von P und R in A und von P, M und R in B.

Dafs in den ersten beiden Teilen der kritischen Kurve die retrograde Verdampfung nicht mit völliger Sicherheit konstatiert werden konnte, liegt an der grofsen Annäherung der Punkte P, M, R.

6. Die Maximumkurve.

Der Ort des Maximumdruckes verschiebt sich mit der Temperatur. Für den Gang dieser Verschiebung hat van der Waals abgeleitet[1]), dafs bei Paaren normaler Stoffe, wo eine Minimumtemperatur der kritischen Kurve (Punkt A Fig. 44) besteht, das Maximum sich von niedrigen Temperaturen, anfangend bei einem x-Wert gleich demjenigen des Punktes A, mit zunehmender Temperatur bis zum x-Wert des Punktes B verschiebt, wo die Maximumkurve die kritische berührt.

Dies wurde vor kurzem von Kuenen[2]) am System $CO_2 + C_2H_6$ bestätigt. Punkt B entspricht hier 70 Mol.-Proz. CO_2, A 55 Mol.-Proz. CO_2. Für die Zusammensetzung der Mischung mit dem Maximumdruck wurde bei — 50° 56 Proz. CO_2 gefunden, also der Gehalt des Punktes A.

Die Bewegung der Maximumkurve geht also nach höheren Temperaturen in der Richtung der Substanz mit dem höchsten Druck. In den Systemen $N_2O + C_2H_6$ und $HCl + C_2H_6$ ist dafür auch eine Andeutung gefunden; wegen des geringen Umfangs des Temperaturgebietes waren hier jedoch die Verschiebungen nur gering.

---

[1]) Kontinuität II, S. 120.

Bis jetzt ist kein Paar normaler Stoffe bekannt, wo die kritische Kurve keine Minimumtemperatur aufweist und dennoch eine Maximumkurve besteht. Dieser Fall zeigt sich dagegen bei einem System anomaler Stoffe, nämlich Propylalkohol und Wasser. Hier steigt nach Kuenen[1]) die kritische Temperatur von 264° beim Alkohol bis zu 277° für die Mischung mit dem Maximumdruck (± 25 Proz. H_2O), und weiter für die wasserreicheren Mischungen, wobei es unbekannt ist, ob der kritische Druck ein Maximum erreicht oder fortwährend bis zum Wasserdruck steigt.

Bei dieser Mischung scheint die Verschiebung des Ortes des Maximumdruckes bis an die kritische Temperatur äufserst klein zu sein. Bei anderen Systemen anomaler Stoffe sind die Daten darüber wenig genau. Die meisten lassen sich jedoch unter die empirische Regel zusammenfassen, dafs die Konzentration der Mischung mit dem Maximumdruck sich bei Temperaturerhöhung in der Richtung der Komponente verschiebt, deren Dampfdruckkurve am stärksten steigt.

Nr.	Komponenten		Temperaturintervall Grad	Verschiebung des Maximums	Beobachter
	A	*B*			
1	Propylalkohol	Wasser	20 — 88	Nach *A*	Konowalow
2	Wasser	Buttersäure	20 — 99	„ „	„
3	Äthylalkohol	Benzol	35 — 67	23,4 — 31,4 Proz. *A*[2])	Ryland
4	Methylalkohol	„	25 — 58	33,1 — 38,4 „ „	„

In diesen Beispielen ist *A* die Kurve, die am stärksten steigt, in Nr. 2 und 4 befindet diese sich aufserdem immer oberhalb der Kurve von *B*, in Nr. 1 nur oberhalb des Druckkreuzungspunktes bei 55°, in Nr. 4 liegt dieser Punkt bei etwa 65°. Daher bewegt sich in diesen Beispielen die Maximumkurve unterhalb

[1]) Phil. Mag. [6] 4, 116 (1902). — [2]) Dieselbe Verschiebung läfst sich auch aus den Versuchen von Lehfeldt und Thayer (siehe Tabellen S. 37 und 71) ableiten. Die obigen Zahlen sind Gewichts-Prozente.

dieser Punkte bei Temperaturerniedrigung zur Seite der Komponente mit dem gröfsten Drucke.

Für das System Alkohol + CS_2, wo die Alkoholkurve am stärksten steigt, so daſs sie die CS_2-Kurve bei etwa 180° durchkreuzt, fände nach Bestimmungen von Brown, Bussy und Buignet in der Nähe von 50° eine Verschiebung nach der CS_2-Seite statt, was nicht mit obiger Regel stimmen würde. Jedoch sind die Zahlen sehr unsicher.

Ebenso wäre das System Benzol und Essigsäure abweichend. Nach Zawidzki (S. 30) besteht bei 50° noch kein Maximum. Nach Nernst (S. 78) besteht bei 80° ein Minimumsiedepunkt (also Maximumdruck) bei 2 Proz. Essigsäurebeimischung. Vermutlich fängt also das Maximum bei etwa 75° an aufzutreten und verschiebt sich also, wenigstens anfänglich, nach der Seite der Essigsäure, wiewohl die Benzolkurve am stärksten steigt. Das Verhältnis $\frac{P_{\text{Benzol}}}{P_{\text{Essigs.}}}$ nimmt dagegen ab. Wählt man dies aber als Kriterium für die Bewegung des Maximums, so würde Beispiel Nr. 2 nicht stimmen.

Es bleibt also der weiteren Forschung überlassen, die Haupttypen der Bewegung der Maximumkurve bei Mischungen, in denen anomale Substanzen vorkommen, zu bestimmen. Vielleicht giebt es Paare, wobei die Maximumkurve nur in einem beschränkten Temperaturgebiete auftritt, indem sie von der einen zur anderen Seite verläuft, bevor die kritische Gegend erreicht wird. Am meisten Wahrscheinlichkeit bietet dieser Fall bei solchen Paaren, deren Dampfdruckkurven sich bei mittleren Temperaturen unter grofsem Winkel kreuzen.

Nur eine einzige Kategorie von Flüssigkeitspaaren läſst eine unveränderte Lage des Punktes des Maximumdruckes bei allen Temperaturen vorhersehen; nämlich die Mischungen optischer Antipoden. Wenn solche ein Maximum zeigen, so wird dieses immer bei 50 Mol.-Proz. liegen. Beispiele fehlen.

7. Flächen mit einer Minimumkurve.

So wie aus den p, x-Kurven mit einem Maximum eine p, x, t-Fläche mit einer Maximumkurve entsteht, geben p, x-Kurven mit einem Minimum zu einer Minimumkurve auf der p, x, t-Fläche Veranlassung.

Was die Experimente betrifft, so ist hier die Sache umgekehrt wie bei der Maximumkurve. Wir hatten eine ziemlich reiche Ernte von p, x-Kurven mit einem Maximum, dagegen war sehr wenig von der Verschiebung der Konzentration des Maximums mit der Temperatur bekannt. Umgekehrt haben wir bis jetzt (S. 44) nur sehr wenig Kurven mit einem Minimum, die genau bekannt sind, doch wissen wir dagegen viel mehr von der Verschiebung dieses Minimums.

Hierfür ist zweierlei die Ursache; erstens giebt es unter den Paaren, die einen Minimumdruck (oder Maximumsiedepunkt) besitzen, sehr viele, die chemisch interessante Mischungen bieten, und zweitens läfst sich ohne Kenntnis der ganzen Kurve die Mischung, welche den Minimumdruck besitzt, leicht isolieren, entweder als rückständige Flüssigkeit beim Sieden unter konstantem Drucke, oder beim Durchleiten von trockener Luft bei konstanter Temperatur. Roscoe[1]) hat sich bei den Salzsäurelösungen überzeugt, dafs beide Methoden bei bestimmter Temperatur genau zum selben Rückstand führen. Meistens ist auf diese Weise die dem Minimum entsprechende Konzentration viel schärfer als aus der ganzen Dampfdruck- oder Siedekurve zu bestimmen.

Folgende Tabelle giebt nun eine Übersicht der Verschiebungen des Minimumdruckes mit der Temperatur und, wo möglich, auch den Druck.

In allen diesen Beispielen, aufser Nr. 8, ist A die Substanz mit dem gröfsten Dampfdrucke. Daher ergiebt sich aus der Tabelle, dafs mit steigender Temperatur die Konzentration sich in Nr. 1 bis 5 und 9, 10 in der Richtung zur Komponente mit dem niedrigsten Drucke verschiebt; in Nr. 6 bis 8 dagegen

[1]) Lieb. Ann. 112, 347 (1859).

Nr.	Komponenten		p	t	x	Beobachter
	A	B	in mm	Grad	Mol.-Proz. B	
1	Aceton	Chloroform	248	35	62	Zawidzki [1])
	„	„	760	63,4	81	Thayer [2])
2	Wasser	Ameisensäure	—	15	37,0	Roscoe [3])
	„	„	760	107	48,3	„ [3])
	„	„	1830	134,6	65,9	„ [3])
3	HCl	H_2O	—	0	85,9	„ [4])
	„	„	760	110	88,9	„ [4])
	„	„	2500	± 147	90,2	„ [4])
4	HBr	„	—	16	80,8	„ [4])
	„	„	760	126	83,1	„ [4])
	„	„	1952	153	84,0	„ [4])
5	HJ	„	—	19	82,3	„ [4])
	„	„	270	100	83,6	„ [4])
	„	„	774	127	84,3	„ [4])
6	HF	„	—	15	69,8	„ [4])
	„	„	760	—	65,4	„ [4])
7	HNO_3	„	—	13	66,3	„ [4])
	„	„	735	120,5	62,2	„ [4])
	„	„	1220	—	61,6	„ [4])
8	Pyridin	Ameisensäure	36	75	71,6	André [5])
	„	„	760	149	72,8	„ [5])
9	„	Essigsäure	85	80	50	Zawidzki [6])
	„	„	760	140	60	André [5])
10	„	Propionsäure	15	61	61,5	„ [5])
	„	„	760	151	67	„ [5])

in umgekehrter Richtung, bei Nr. 2 unterhalb 100°, wo Ameisensäure den gröfsten Druck hat.

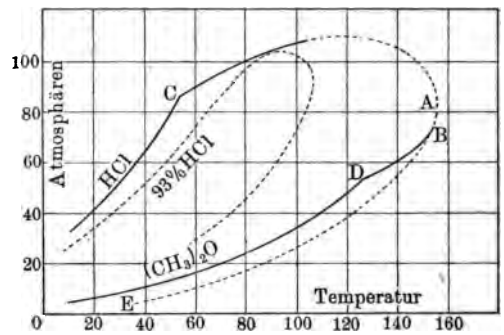
System Nr. 2 weist die stärkste Verschiebung auf, so dafs hier die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dafs bei genügend

[1]) Tabelle S. 44. — [2]) Tabelle S. 76. — [3]) Lieb. Ann. **125**, 321 (1863). Die Druckkurven von Konowalow und Kahlbaum, Zeitschr. f. physik. Chem. **13**, 50 (1894), lassen keine genaue Bestimmung zu. — [4]) Lieb. Ann. **116**, 203 (1860). — [5]) Siehe S. 76. — [6]) Siehe S. 44.

hoher Temperatur das Minimum an der Seite der Ameisensäure verschwindet.

Im grofsen und ganzen ist die Sachlage also umgekehrt wie bei den Flächen mit einer Maximumkurve. Bei den Mischungen von Trimethylamin mit Ameisen- und Essigsäure (siehe Tabelle S. 77) hat André keine Änderung der Lage des Minimums zwischen 760 und 16 mm beobachten können. Doch wird dem nur die Bedeutung zuzuschreiben sein, dafs die Änderung sehr gering sei.

Fig. 45.



Völlige Gleichheit der Konzentration bei Temperatur- und Druckänderung ist auch hier wohl nur bei Gemischen wie diejenigen optischer Antipoden zu erwarten, wo die Eigenschaften der Komponenten bei allen Temperaturen völlig einander gleich sind.

Einen ersten Versuch, die p, t, x-Fläche mit einer Minimumkurve bis in die kritische Gegend zu verfolgen, bietet die Untersuchung Kuenens[1]) über das System $HCl + (CH_3)_2O$ (Fig. 45). In Übereinstimmung mit den Erwartungen von van der Waals[2]) liegt hier ein Maximum A der kritischen Temperatur vor, doch ist die Figur wegen eintretenden chemischen Umsatzes zwischen den Komponenten nicht vollständig zu bestimmen gewesen. Daher sind auch keine genauen Angaben über die Anderung der Konzentration auf der Minimumkurve BE bekannt. Für 0° ist diese von Friedel auf 54,5 Mol.-Proz. $(CH_3)_2O$ bestimmt (S. 53).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 37, 485 (1891). — [2]) Kontinuität 2, 121.

Ein Verschwinden des Minimumdruckes in der kritischen Gegend zeigt nach Kuenen[1]) die Mischung Aceton und Chloroform. Auch existiert hier keine maximale kritische Temperatur. Die Untersuchung von Caubet (siehe S. 48) sollte am System CH_3Cl — SO_2 sowohl eine Maximum- als eine Minimumkurve nachgewiesen haben. Wie oben bemerkt wurde, ist die Sicherheit dieses Befundes sehr zweifelhaft[2]).

8. Ableitung der p, x- und der x, t-Kurven aus den p, t-Kurven und ihre Gestalt in der kritischen Gegend.

Bei nicht zu hohen Temperaturen und Drucken hat man meistens die Dampfdruck- und die Siedekurven direkt bestimmt und es kann dabei vielfach auch die Gaskurve in beiden Fällen bestimmt werden. Bei gröfseren Drucken und höheren Temperaturen ist dagegen die Bestimmung der p, t-Kurven viel bequemer; daher sind alle Beobachtungen in der kritischen Gegend der Gemische auch in letzterer Weise ausgeführt, indem man ein Gasgemisch bestimmter Konzentration in ein Rohr von Cailletet einführte und bei verschiedenen Temperaturen den Anfangs- und den Enddruck der Verflüssigung bestimmte, wobei mittels eines elektromagnetischen Rührers für gute Durchmischung gesorgt wurde.

Hat man nun für eine genügende Anzahl Konzentrationen auf diese Weise die p, t-Kurven bestimmt, wie z. B. in Fig. 42 beim System $CO_2 + SO_2$ der Fall ist, dann ist es leicht, aus dieser Figur auch wieder die p, x- und die x, t-Kurven abzuleiten. Man hat natürlich nur entweder für eine bestimmte Temperatur oder für einen bestimmten Druck die Schnittpunkte der oberen und unteren Zweige der Schleifen mit der für diese Temperatur oder diesen Druck gezogenen vertikalen oder horizontalen Geraden abzulesen, um für die bekannten Konzentrationen sowohl der flüssigen als der dampfförmigen Phase die p- oder t-Werte zu finden. Vereinigt man diese zu einer neuen graphischen Dar-

[1]) Phil. Mag. [6] 4, 121 (1902). — [2]) Siehe Kuenen, Zeitschr. f. physik. Chem. 41, 43 (1902).

stellung, worin die Konzentrationen als Abscissen gewählt werden, so hat man die fraglichen p, x- und x, t-Kurven. Natürlich ist genaue Kenntnis derselben nur möglich, wenn die Anzahl der p, t-Kurven nicht zu klein ist.

Auf diese Weise kommt man für die Flächen einfacher Gestalt zu folgenden Schemata der p, x-Kurven zwischen den kritischen Temperaturen C und D. In Fig. 46 ist der Fall dar-

Fig. 46.

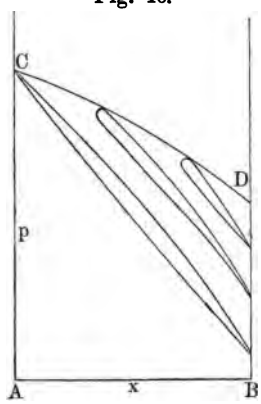
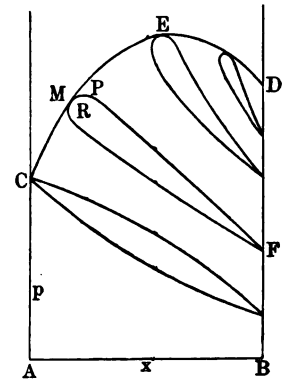


Fig. 47.



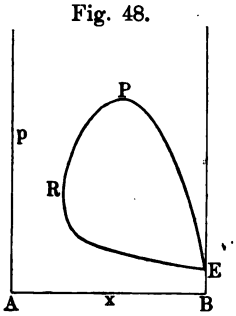
gestellt, wie er sich bei $CO_2 + C_2H_2$ zeigen wird (S. 88). Fig. 47 giebt die Reihe der Isothermen, die sich aus Fig. 42 herleitet. Oberhalb der niedrigsten kritischen Temperatur C fliefsen die zwei p, x-Kurven zu einer Schlinge zusammen, die sich bei weiterer Temperaturerhöhung stets weiter von der A-Axe entfernt, um zuletzt bei der kritischen Temperatur von B zu verschwinden.

Da im p, x-Diagramm die koëxistierenden Phasen auf einer horizontalen Gerade liegen, so werden beide Phasen im Maximumpunkte der Schlingen identisch. Diese Punkte stimmen also mit den kritischen Punkten P der p, t-Kurven überein. PF ist also der Flüssigkeitszweig, $PMRF$ der Gaszweig. Der Punkt R stimmt mit den Punkten R der p, t-Kurven überein, daher findet zwischen den Konzentrationen der Punkte P und R bei Druckerhöhung retrograde Kondensation statt und es können die jedesmaligen Quantitäten Flüssigkeit und Dampf mit ihren Zusammen-

setzungen auf den horizontalen Geraden abgelesen werden. Die umhüllende Kurve CD berührt die $p\,x$-Kurven in den Punkten M (in Fig. 46 und der oberen Hälfte von Fig. 47 liegt M rechts von P).

Den p, x-Schlingen kommt noch eine ganz besondere Bedeutung zu, da sie uns in Stand setzen, eine Erklärung für merkwürdige Erscheinungen zu geben, welche sich zeigen, wenn Gase oberhalb ihrer kritischen Temperatur in Flüssigkeiten unter grofsen Drucken gepreſst werden. In solchen Fällen ist A also das Gas, dessen kritische Temperatur C sehr viel niedriger liegt als diejenige der Flüssigkeit B. Bei kleinen Drucken ist in solchen Fällen meistens die Löslichkeit des Gases in der Flüssigkeit gering (siehe S. 31) und es besteht ein sehr grofser Unterschied zwischen der Zusammensetzung von Dampf und Flüssigkeit, d. h. die Flüssigkeitskurve EP (Fig. 48) steigt sehr stark und die Gaskurve ER anfänglich sehr schwach. Da vorausgesetzt wird, daſs man bei einer Temperatur oberhalb C arbeitet, so können beide nicht bis zur A-Axe durchlaufen, sondern müssen sich — wenn die beiden Substanzen in allen Verhältnissen mischbar sind — zu einer Schlinge $ERPE$ vereinigen. Ihr Punkt P liegt dann (siehe S. 88) im allgemeinen bei sehr hohen Drucken und die Schlinge bekommt etwa die Gestalt wie Fig. 48, worin die Gaskurve von R nach P sich stark erhebt und stark nach rechts umbiegt[1]). Hartmann (l. c.) hat hierauf zuerst aufmerksam gemacht und solch eine Gestalt der p, x-Kurve erklärt in einfacher Weise die Resultate der Versuche von Villard[2]), welcher fand, daſs durch Hineinpressen von Wasserstoff, Sauerstoff oder Methan in Brom, C_2H_5Cl und Aether, diese Flüssigkeiten bei Drucken von 200 bis 500 Atm. sich in viel stärkerem Maſse im Dampfe lösten, als mit ihrem eigenen Dampfdrucke bei der Beobachtungstemperatur übereinstimmte. Er hat also wohl

Fig. 48.



[1]) Daher muſs hier retrograde Kondensation auftreten, wie auch von Villard beobachtet ist. — [2]) Journ. de Physique [3] 5, 453 (1896).

bei diesen Versuchen die Teile der Gaskurve RP realisiert; denn wenn diese stark steigen, berechnet sich für die Flüssigkeit B aus dem Totaldruck und der Konzentration ein viel gröfserer Partialdruck als der Druck in E. Es liegen noch keine genaue Daten vor, um die Versuche an der Theorie von van der Waals zu prüfen. Aus derselben geht jedoch bereits hervor, dafs die

Fig. 49.

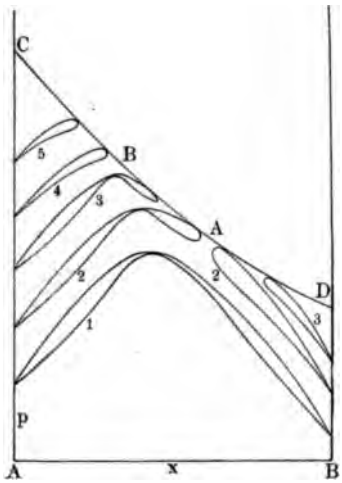
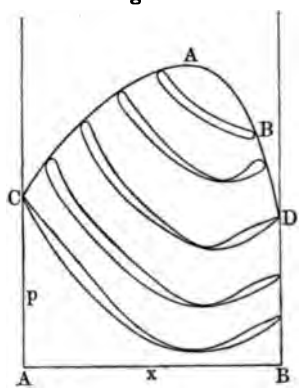


Fig. 50.



Erhöhung der Löslichkeit der Flüssigkeit in den komprimierten Gasen von deren Natur abhängig sein wird, wie auch qualitativ von Villard gefunden wurde.

Die Erscheinung ist darum auch nicht zu verwechseln mit der Vermehrung des Dampfdruckes durch Pressung; im allgemeinen ist der Einfluſs des komprimierten Gases viel stärker als derjenige der Pressung allein [1]).

Die betrachteten Beispiele bezogen sich alle auf p, t, x-Flächen einfacher Art. Auch für den Fall, dafs diese eine Maximum- oder Minimumkurve zeigen, ist es leicht, die p, x-Kurven in der kritischen Gegend daraus abzuleiten. Nehmen wir als Beispiel für eine Fläche mit Maximumkurve die Fig. 44, so sieht man darin leicht, dafs für Temperaturen unterhalb der Minimum-

[1]) Siehe erstes Heft, S. 215.

mperatur A der kritischen Kurve die p, x-Kurven die gewöhn-
:he Gestalt mit einem Maximum haben, Kurve 1, Fig. 49. Ober-

Fig. 51.

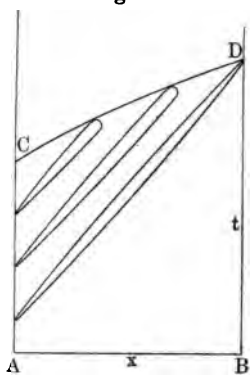
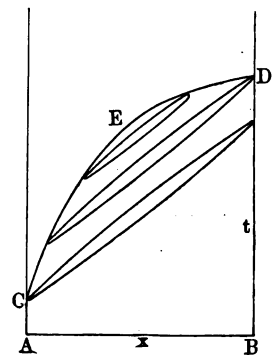


Fig. 52.



ılb der Temperatur A tritt bei der zu diesem Punkte gehörenden
ɔnzentration eine Spaltung der p, x-Kurven in zwei Schlingen
n (Nr. 2).

Bei weiterer Temperaturerhöhung weichen beide Teile weiter
ıs einander (Nr. 3). Die rechte Schlinge verschwindet bei der

Fig. 53.

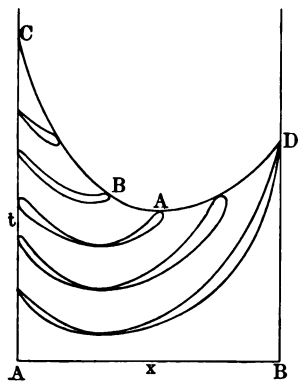
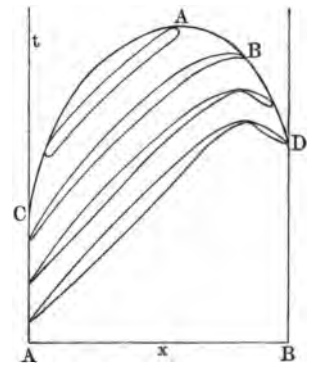


Fig. 54.



itischen Temperatur D. Oberhalb der Temperatur des Punktes
der kritischen Kurve hat sich der linke Teil so weit zur
-Achse zurückgezogen, daſs das Maximum verschwunden ist (Nr. 4),

und schliefslich verschwindet auch dieser Teil gänzlich bei der kritischen Temperatur C. Derartige Aufeinanderfolge der Gestalten der p, x-Kurven lassen sich aus Kuenens Versuchen ableiten, sind aber in vollkommener Weise von Quint beim System $HCl(A) + C_2H_6(B)$ studiert, von dem Fig. 49 (a. S. 100) ein schematisches Bild giebt.

Bei denjenigen Temperaturen, für die zwei Schlingen bestehen, giebt es also zweierlei Konzentrationen, wo Gleichheit der beiden Phasen eintreten kann; auf der rechten Seite tritt dieser kritische Punkt bei einem Maximumdruck ein, auf der linken bei einem Minimumdruck.

Ebenso wird man leicht aus der Fläche Fig. 45 die Aufeinanderfolge der p, x-Kurven zwischen der niedrigsten kritischen Temperatur C und der Maximumtemperatur A der kritischen Kurve ableiten können (Fig. 50 a. S. 100). Hier bleibt es stets eine Schlinge, die sich zuerst von der A-Achse, nachher oberhalb D auch von der B-Achse loslöst, und oberhalb B ihr Minimum verliert. Zwischen den Temperaturen D und B hat jede Schlinge zwei kritische Punkte; beide einem Maximumdruck entsprechend, wo Flüssigkeits- und Dampfzweig ineinander übergehen.

Zwischen den Temperaturen B und A giebt es auch zwei kritische Punkte, doch hat derjenige zur rechten Seite einen Minimumdruck.

Auch die t, x-Kurven bei steigenden Drucken in der kritischen Gegend können leicht aus den p, t, x-Flächen abgeleitet werden und die Figg. 51 bis 54 (a. v. S.) geben die Sachlage für dieselben Umstände wieder, wofür die p, x-Kurven Fig. 46, 47, 49 und 50 gelten.

In allen diesen Figuren berührt die umhüllende Kurve CD die t, x-Kurven in den Punkten R, während der Übergang zwischen Flüssigkeits- und Dampfzweig, also der kritische Punkt, bei den Schlingen im Punkte der Maximumtemperatur liegt, und eventuell (Fig. 52 und 54) bei einzelnen Drucken auch in einem zweiten Punkte, der eine Minimumtemperatur angiebt.

§. 3. Räumliche Darstellung der Existenzgebiete der Phasen und ihrer Komplexe, wenn neben Flüssigkeit und Dampf noch die beiden Komponenten als feste Phasen auftreten.

I. Allgemeines.

Die zweiblättrige p,t,x-Fläche (Fig. 37) gab eine vollständige Übersicht der Gleichgewichte zwischen Dampf und Flüssigkeit für alle Konzentrationen. Diese Fläche, oben durch die kritische Kurve, seitlich durch die Dampfdruckkurven der beiden Komponenten begrenzt, würde sich nun nach unten bis zum absoluten Nullpunkt ausdehnen, wenn nicht zuvor neue Phasen aufträten.

Wir wollen jetzt in erster Linie das Auftreten fester Phasen betrachten und wählen dafür zunächst den einfachsten Fall, dafs nur die beiden Komponenten als feste Phasen auftreten, so dafs wir vorläufig feste chemische Verbindungen und Mischkrystalle ausschliefsen.

Es ist also die Frage, auf welche Weise die zweiblättrige p,t,x-Fläche bei Temperaturerniedrigung durch das Auftreten der festen Komponenten abgegrenzt wird, und wie sich die bildlichen Darstellungen der neuen Phasenkomplexe miteinander und mit den p,t,x-Flächen verknüpfen.

Nur auf diese Weise ist es möglich, eine vollkommene und klare Einsicht in den Zusammenhang der existierenden Phasenkomplexe zu erhalten, und daher schicke ich diese Ableitung voraus, welche von mir bereits seit 1896 in meinen Vorträgen gegeben ist[1]).

[1]) Bancroft hat (Journ. of Phys. Chem. 3, 1, 1899) etwas ähnliches versucht, indem er die Partialdrucke der beiden Komponenten in der Zeichnung darstellte. Er hat diese Methode aber nicht so weit ausgearbeitet, dafs der Zusammenhang aller binären Gleichgewichte dadurch zum Ausdruck gebracht wurde. Die behandelten Teile scheinen mir weniger übersichtlich als die von mir erhaltenen Schemata, seine Methode giebt keine Gelegenheit, die Zusammensetzung der flüssigen Phasen bildlich darzustellen, und läfst auf diejenige der Dampfphasen nur schliefsen im einfachsten Falle, dafs keinerlei Wechselwirkung zwischen den Dampfmolekeln der Komponenten stattfindet.

Einfachheitshalber beschränke ich mich auf den Fall, daſs die p, t, x-Fläche für Flüssigkeit und Dampf von der Seite von A zur Seite von B stetig absteigt, so daſs Maxima oder Minima nicht auftreten Die Abänderungen, welche diese verursachen, sind ohne groſse Mühe anzubringen, wenn einmal die ganze Raumfigur richtig verstanden ist.

Dagegen wird als Ausgangspunkt die Flüchtigkeit beider Komponenten angenommen. Nur unter dieser Voraussetzung ist der Zusammenhang der Phasenkomplexe verständlich zu machen, wie später mehrfach zu Tage treten wird. Auch sind hier wieder die Einschränkungen, welche entstehen, wenn die eine oder beide Komponenten keinen bemerkbaren Dampfdruck zeigen, leicht einzusehen. Es besteht um so weniger ein Bedenken gegen die Annahme der allgemeinen Flüchtigkeit aller Stoffe, als in den letzten Jahren sich die Beispiele stark vermehrt haben, daſs bei höheren Temperaturen Stoffe sehr merkbar verdampfen, an welchen bei niedrigen Temperaturen praktisch keine Verdampfung nachgewiesen werden kann.

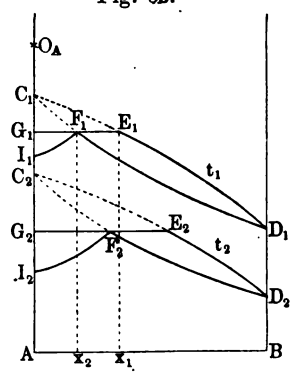
II. Die Gleichgewichte für fest, flüssig und Dampf.

1. A ist die Komponente, welche im festen Zustande auftritt.

Die neuen Gleichgewichte, zu denen wir gelangen, wenn die beiden Komponenten A und B im festen Zustande auftreten, sind alle in Tafel I bildlich dargestellt. Der Kürze wegen bezeichnen wir festes A mit S_A, festes B mit S_B, die flüssige Phase mit L, die Dampfphase mit G. O_A und O_B seien die Punkte, wo die reinen Komponenten unter Dampfdruck erstarren. Daselbst gehen also die Dampfdruckkurven $C O_A$ und $D O_B$ der flüssigen Phasen in die Dampfkurven $O_A L$ und $O_B K$ von festem A und festem B über. In dieser und den folgenden Raumfiguren ist ebenso wie in § 2 die Komponente A stets diejenige mit dem gröfsten Dampfdruck. Da sehr oft die Regel zutrifft, daſs solche Stoffe auch den niedrigsten Schmelzpunkt haben, so ist dieser Fall in allen Darstellungen angenommen. Übrigens tritt bei umgekehrter Lage kein wesentlicher Unterschied in den Verhältnissen ein.

Betrachten wir zuerst die Bedingungen, unter denen die Komponente A im festen Zustande aus flüssigen Gemischen, die mit ihren Dämpfen im Gleichgewicht sind, sich ausscheidet. Da wir vorausgesetzt haben, dafs die p, t, x-Flächen von A nach B absteigen, ist für eine flüssige Phase, die auch B enthält, der Dampfdruck bereits kleiner als für die reine Flüssigkeit A; überdies enthält dieser Dampf sowohl B als A, daher ist bei der Temperatur des Schmelzpunktes O_A der partielle Dampfdruck von A über der flüssigen Mischung sicher kleiner als der Dampfdruck von flüssigem und festem A, und deshalb kann festes A neben dieser Flüssigkeit und diesem Dampfe nicht bestehen. Die Möglichkeit dazu tritt aber bei niedriger Temperatur auf, wie aus Fig. 55 erhellt. In dieser Figur sind $C_1 E_1 D_1$ und $C_1 F_1 D_1$ die Flüssigkeits- und Dampfkurven für eine Temperatur die wenig niedriger liegt als O_A. C_1 ist also der Dampfdruck von flüssigem A unterhalb seines Schmelzpunktes, daher liegt der Dampfdruck von festem A etwas niedriger[1]) und wird durch I_1 dargestellt.

Fig. 55.



Es können jetzt eine Flüssigkeit E_1 und ein Dampf F_1 gewählt werden, die mit festem A im Gleichgewicht stehen, wenn nur ihr Gleichgewichtsdruck $x_1 E_1 = x_2 F_1$ so grofs genommen wird, dafs der partielle Druck von A gleich $A I_1$ wird.

Dazu mufs[2]):

$$\frac{x_2 B}{A B} \times x_2 F_1 = A I_1.$$

Dieser Bedingung kann nun immer genügt werden, und es giebt auch nur ein bestimmtes Phasenpaar, dafs derselben ge-

---

[1]) Siehe erstes Heft, Seite 65. — [2]) Hierbei ist vorausgesetzt, dafs im Dampf keine partielle Vereinigung zwischen den Molekeln A und B stattfindet. Dann wäre der Partialdruck für A kleiner und x_2 und x_1 müfsten näher an A genommen werden, um ihn gleich $A I_1$ zu machen.

nügt, nämlich ein Dampf von der Zusammensetzung x_2 und eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung x_1. Umgekehrt kann festes A neben diesen beiden Phasen nur bei derjenigen Temperatur t_1 bestehen, für die das Kurvenpaar $C_1 D_1$ gilt.

Wählt man eine noch niedrigere Temperatur t_2, für welche das Kurvenpaar $C_2 D_2$ gilt, so ist $A I_2$ der Dampfdruck von festem A. So lange man sich nicht zu weit vom Schmelzpunkt entfernt, ist $C_2 I_2 > C_1 I_1$ [1]), und es müssen daher F_2 und E_2 mehr nach rechts verschoben sein, verglichen mit F_1 und E_1, wenn nämlich zweitens angenommen wird, dafs die Kurvenpaare $C_1 D_1$ und $C_2 D_2$ sich nahezu parallel verschieben, wie es auch bei kleiner Temperaturänderung der Fall ist [2]). Also umgekehrt: Je gröfser die Konzentration der Flüssigkeit an B wird, desto niedriger wird die Temperatur, bei der festes A neben ihr und ihrem Dampf auftreten kann. Bei t_1 können die Kurventeile $E_1 D_1$ und $F_1 D_1$, bei t_2 $E_2 D_2$ und $F_2 D_2$ fortbestehen, weil neben ihnen kein festes A auftreten kann. Dagegen sind jeweils die Kurventeile $C_1 E_1$, $C_1 F_1$ und $C_2 E_2$, $C_2 F_2$ nicht mehr existenzfähig, weil die dazu gehörigen Drucke so grofs sind, dafs der Partialdruck an A gröfser wäre als $A I_1$ oder $A I_2$. Daher würde sich festes A ausscheiden können.

Denkt man sich also eine Reihe von p, x-Figuren unterhalb der Temperatur des Schmelzpunktes O_A aufgetragen (Tafel I), so bekommt man darin zwei Raumkurven $O_A E$ und $O_A F$, die von O_A nach niedrigeren Temperaturen hin die Abgrenzung der stabilen Teile der Flüssigkeits- und der Dampffläche an der linken Seite bilden. Zu gleicher Zeit giebt die Raumkurve $O_A E$ die p, t, x-Werte für die flüssigen Phasen an, die neben festem A und Dampf bestehen können, die Kurve $O_A F$ ebenso die Dampfphasen, die mit festem A und Flüssigkeit koexistieren können.

Die feste Phase A, welche neben dieser Reihe von Flüssigkeiten und Dämpfen bestehen kann, ist natürlich jedesmal, was ihre

[1]) Siehe erstes Heft, S. 66. — [2]) Bei starker Temperaturerniedrigung hört die Giltigkeit beider Bedingungen auf und dadurch entsteht die Möglichkeit, dafs die Konzentration der Flüssigkeit an B bei weiterer Temperaturerniedrigung wieder abnimmt.

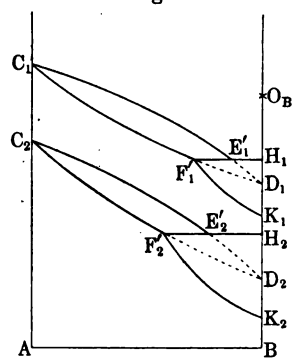
Zusammensetzung anbetrifft, die nämliche, aber bei einer bestimmten Temperatur ist diese Koexistenz nur möglich bei bestimmtem Druck, dem Koexistenzdruck der Phasen E_1F_1, E_2F_2 u.s.w., womit die Punkte $G_1\,G_2\ldots$ auf der A-Achse entsprechen. Man bekommt daher in der linken Vertikalebene, welche die Figur (Taf. I) begrenzt, und die p,t-Darstellung für die Komponente A enthält, eine p,t-Kurve $O_A\,G_2\,G$, welche für jede Temperatur den zugehörigen Druck angiebt. Da für jede Temperatur die Punkte $E\,F\,G$ eine gleiche Höhe haben, ist also $O_A\,G_2\,G$ auch die Projektion von $O_A\,E$ und von $O_A\,F$ auf die linke Vertikalebene. Sie liegt, wie unmittelbar aus der Betrachtung von Fig. 55 folgt, zwischen der Dampfdruckkurve von festem A und der Verlängerung $O_A\,C_2$ der Dampfdruckkurve von flüssigem A. Die drei Kurven $O_A\,G$, $O_A\,F$ und $O_A\,E$ geben zusammen im Temperatur-Druck-Konzentrations-Diagramm das Gleichgewicht von festem A mit Flüssigkeit und Dampf an. Es ist ein monovariantes Gleichgewicht, weil ein dreiphasiges, daher werden die Zustände der drei koexistierenden Phasen durch ein Kurventriplet angegeben, während das zweiphasige bivariante Gleichgewicht von Flüssigkeit mit Dampf durch ein Flächenpaar dargestellt wurde. Von den drei Kurven sind zwei Raumkurven, weil die Konzentration der flüssigen und der dampfförmigen Phase eine veränderliche ist, die dritte ist eine ebene p,t-Kurve, weil als feste Phase die in Zusammensetzung unveränderliche Komponente A genommen wurde. Die drei Kurven liegen zusammen in einer Cylinderfläche $E\,O_A\,G\,E$, da jede drei Punkte $E\,F\,G$ auf einer Geraden liegen, die sich bei Temperaturänderung parallel verschiebt.

2. B ist die feste Komponente.

In zweiter Linie betrachten wir das Auftreten von B als feste Phase. Bei der Temperatur O_B erstarrt die reine Flüssigkeit B. Es ist nun zu beweisen, daſs eine A enthaltende Flüssigkeit bei einer niedrigeren Temperatur mit festem B im Gleichgewicht stehen kann. Es sei wieder (Fig. 56, a. f. S.) $C_1E_1'D_1$ und $C_1F_1'D_1$ das Kurvenpaar für die Temperatur t_1. Wohl ist jetzt der Totaldruck jeder Flüssigkeit E_1' gröſser als derjenige der

reinen B-Flüssigkeit BD_1, aber wie wir in § 2 gesehen haben, ist doch meistens die Lage der Gaskurve eine solche, dafs der Partialdruck von B in der Gasmischung mit steigendem Gehalt an A abnimmt[1]). Also kann bei einem bestimmten Gehalte an A eine Gasmischung F_1' erreicht werden, deren Partialdruck an B bis auf den Wert BK_1 des Dampfdruckes von festem B gesunken ist. Der Dampf F_1' und die damit koexistierende Flüssigkeit E_1' können dann bei t_1 mit festem B im Gleichgewicht sein. Solange wir uns nicht zu weit von O_B entfernen, wird ähnlich wie in Fig. 55 bewiesen, dafs bei niedriger Temperatur t_2 dasselbe Gleichgewicht erst mit F_2' und E_2', also bei gröfserem Gehalte an A in Dampf und Flüssigkeit auftritt.

Fig. 56.



Bei t_1 und t_2 sind nun jeweils die Kurventeile $F_1'D_1$, $E_1'D_1$ und $F_2'D_2$, $E_2'D_2$ nicht mehr als stabile Zustände zu realisieren, weil hier der Partialdruck von B gröfser wäre als BK_1 oder BK_2 und sich festes B ausscheiden würde.

In der Raumdarstellung Tafel I werden die Punkte $F_1'E_1'$ und $F_2'E_2'$ vereinigt zu den Kurven O_BF und O_BE, welche von O_B zu niedrigen Temperaturen hin die Abgrenzung der stabilen Teile der Flüssigkeits- und Dampffläche an der rechten Seite darstellen. Diese Raumkurven geben die p,t,x-Werte für die flüssigen und die Dampfphasen an, welche mit festem B koexistieren können. Hierzu gehört als dritte Kurve die Kurve O_BH in der rechten Vertikalebene, welche die $p_1\,t_1$-Werte für festes B angiebt, das mit Flüssigkeit und Dampf bestehen kann. Die drei Kurven liegen zusammen auch jetzt wieder auf einer Cylinder-

[1]) Ausnahme bilden nur die p,x-Kurven (S. 99), welche nahe der kritischen Temperatur von B liegen, wenn diese zugleich sehr viel höher liegt als diejenige von A. Doch findet sogar hier zuerst Abnahme des Partialdruckes statt, und es mufs daher auch, wenn der Schmelzpunkt von B nahe seiner kritischen Temperatur liegt, doch durch Beimischung von A diese Temperatur erniedrigt werden.

fläche FO_BHF. Die Kurve O_BH läuft im Unterschiede mit O_AG nicht allein oberhalb der Dampfdruckkurve von festem B, sondern auch oberhalb der Verlängerung der Kurve für flüssiges B unterhalb O_B. Es ist sogar noch ein stärkerer Unterschied mit O_AG. Letztere läuft von O_A aus nach niedrigeren Drucken, was sofort erhellt, wenn man bedenkt, dafs sie die Projektion der Kurven O_AE und O_AF ist, welche sich auf die Flüssigkeits- und Dampffläche von O_A aus zu niedrigeren Temperaturen und in der Richtung zur Komponente B bewegen, während genannte Flächen in beiden Richtungen absteigen.

Die Kurven O_BE und O_BF bewegen sich dagegen zu niedrigeren Temperaturen hin auf Flächen, die in dieser Richtung absteigen, zugleich aber nach A, in welcher Richtung die beiden ansteigen. Daher ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs O_BE und O_BF und somit auch O_BH von O_B nicht fallend, sondern steigend anfangen.

Wir werden später sehen, dafs diese Möglichkeit sogar immer verwirklicht ist, so dafs die Kurven O_BH, O_BE und O_BF von O_B anfänglich ansteigen, nachher absteigen. Deshalb ist es so in der Raumfigur gezeichnet.

III. Die Gleichgewichte für fest + Dampf, fest + fest + Dampf und fest + fest + flüssig + Dampf.

1. Die divarianten Gleichgewichte: fest + Dampf.

Kehren wir nochmals zu der Figur 55 zurück. Die stabilen Teile des Kurvenpaares für die Phasen $L + G$ erstrecken sich an der Seite von A nur bis zu E_1 und F_1. In diesen Punkten können natürlich die Reihen der Gleichgewichtszustände nicht plötzlich aufhören, sondern es mufs sich sowohl an F_1 als an E_1 eine andere Reihe Gleichgewichte anschliefsen.

Wir betrachten zuerst F_1. Dieser Punkt stellt das Dampfgemisch dar, neben dem die Flüssigkeit E_1 und die feste Phase S_A, dargestellt durch G_1, auftreten. Wenn E_1, F_1 und G_1 koexistieren können, müssen auch F_1 und G_1 ohne E_1 in Gleichgewicht sein. Dieses zweiphasige Gleichgewicht: Dampf + S_A,

kann als divariantes Gleichgewicht bei jeder Temperatur bei einer Reihe von Drucken koexistieren; daher müssen F_1 und G_1 zu dieser Reihe gehören. Anfangspunkt für diese Reihe ist natürlich der Punkt I_1, wo festes A mit seinem eigenen Dampfe beim Drucke $A I_1$ besteht.

Man kann aber festes A auch mit einer Reihe von Dämpfen in Gleichgewicht erhalten, die zunehmenden Gehalt an B haben. Dadurch verschiebt sich der Punkt, der die Zusammensetzung des Dampfes und seinen Druck angiebt, nach rechts und nach oben, und wir bekommen die Dampfkurve $I_1 F_1$. Da wir als feste Phase die reine Komponente A angenommen haben, bleibt diese auf der A-Achse, der darstellende Punkt gehört aber ebenso zu zunehmenden Drucken, und zur Dampfkurve $I_1 F_1$ gehört die Linie $I_1 G_1$ für die Zustände der festen Phase. Denn wiewohl sich die Zusammensetzung der festen Phase nicht ändert, durchläuft sie doch, wenn sie unter wachsenden Druck gebracht wird, eine kontinuierliche Änderung aller ihrer Eigenschaften, welche bei konstanter Temperatur durch diesen Druck völlig bestimmt sind. Im Gleichgewicht: fest + Dampf erfährt also bei konstanter Temperatur sowohl die feste als die dampfförmige Phase eine kontinuierliche Änderung beim Durchlaufen der Gleichgewichtszustände, wiewohl diese bei der Dampfphase mehr ins Gewicht fällt, weil diese auch ihre Zusammensetzung ändert. Die koexistierenden Zustände von fest und Dampf liegen stets auf einer horizontalen Linie. Ebenso wie wir früher bei den Gleichgewichten $L + G$ gesehen haben, stellen auch hier Punkte auf dieser horizontalen Linie Komplexe aus Dampf und fester Phase dar, die durch die Endpunkte der Linie angegeben werden, und deren Mengen sich umgekehrt verhalten, wie die Abstände des Punktes zu den Endpunkten. Unterhalb $I_1 F_1$ liegt das Gebiet der ungesättigten Dämpfe; beim Überschreiten von $I_1 F_1$ würde sich aus dem Dampfe festes A unter gleichzeitiger Anderung seiner Zusammensetzung absetzen, es sei denn, dafs er übersättigt blieb.

Die obere Grenze des Gebietes für die Gleichgewichte: festes A + Dampf bildet also die horizontale $G_1 F_1$. Man sieht näm-

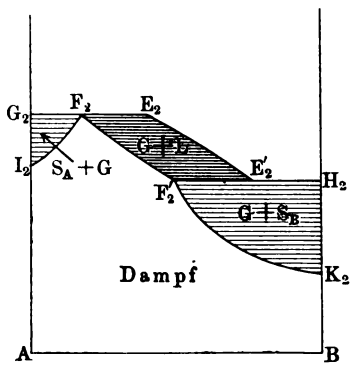
lich leicht, daſs bei Fortsetzung die Dampfkurve $I_1 F_1$ in das Gebiet zwischen $C_1 F_1$ und $C_1 E_1$ eindringen würde, deshalb könnte sich dann aus dem Dampfe Flüssigkeit bilden.

Kehren wir jetzt wieder zur Raumfigur zurück, so sehen wir, daſs durch die Zusammenfügung aller Isothermen die Dampffläche $I_3 O_A F$ entsteht, mit dem zugehörenden Teile $G O_A I_3$ der Ebene für die feste A-Phase. Das divariante Gleichgewicht S_A + Dampf wird also durch diese zwei Flächen dargestellt, welche in der Dampfdruckkurve $O_A I$ für S_A zusammenkommen, ebenso wie oberhalb O_A die zwei Flächen für das Gleichgewicht flüssig + Dampf in der Dampfdruckkurve von flüssigem A zusammenkommen.

Die obere Grenze für die Komplexe der Phasen S_A + Dampf bildet die oben genannte Cylinderfläche $F O_A G F$, welche aus der Zusammensetzung aller Linien $G_2 F_2$ entsteht.

Ebenso sieht man in Fig. 56 die Dampfkurven $K_1 F_1'$ und $K_2 F_2'$, wozu die durch die Geraden $K_1 H_1$ und $K_2 H_2$ dargestellten Zustände von festem B gehören, während alle Komplexe von S_B + Dampf enthalten sind in dem Gebiete $K_1 F_1 H_1$ u. s. w. In der Raumfigur resultieren daraus die Dampffläche $O_B F K_3$ mit dem Teile $H O_B K_3$ der rechten Vertikalebene für die feste B-Phase, die sich in der Dampfdruckkurve $O_B K$ für festes B begegnen. Die obere Grenze aller Komplexe beider Phasen bildet die Cylinderfläche $F O_B H F$, welche aus den Linien $F_1' E_1' H_1$ aufgebaut wird.

Fig. 57.



In beistehender Fig. 57 ist der Zusammenhang der drei divarianten Systeme:

Dampf + Flüssigkeit, S_A + Dampf und S_B + Dampf,

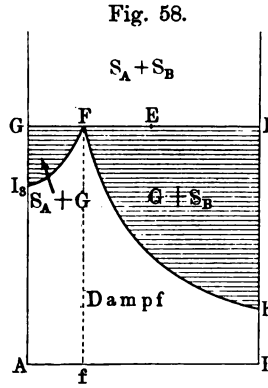
angegeben, wie er sich bei einer Temperatur zeigt, die niedriger gelegen ist, als die beiden Schmelzpunkte.

2. Das nonvariante Gleichgewicht: fest A + fest B + flüssig + Dampf.

Bei fortgesetzter Temperaturerniedrigung nähern sich die Punkte E_2 und E_2' [1]) und ebenso F_2 und F_2' einander mehr und mehr, bis beide Paare zu gleicher Zeit einander gleich werden. Das heifst: das Flächenpaar für das Gleichgewicht $L + G$ nimmt stets mehr an Umfang ab, bis sie in den Punkten E und F der Raumfigur verschwinden, wo die Flüssigkeitskurven $O_A E$ und $O_B E$ und die Gaskurven $O_A F$ und $O_B F$ einander begegnen.

Was die Dampfflächen anbetrifft, so hat mit der fortschreitenden Einschränkung der Fläche für das Gleichgewicht mit L die fortschreitende Ausbreitung der Dampfflächen für die Gleichgewichte mit S_A und S_B gleichen Schritt gehalten. Im Punkte F, wo die mittlere Fläche wegfällt, begegnen sich die beiden äufseren, daher ist F auch der erste Punkt, wo sich die Dampfkurven $I_3 F$ und $K_3 F$ unmittelbar schneiden. Der Dampf F koexistiert also (Fig. 58) sowohl mit der letzten Flüssigkeit E als mit S_A und S_B, letztere dargestellt durch die Punkte G und H in den vertikalen Seitenebenen.

Fig. 58.



Dieser Quadrupelpunkt giebt den einzigen Komplex von vier Phasen an; weil sie zusammen ein nonvariantes Gleichgewicht bilden, können sie nur bei einer einzigen Temperatur und einem einzigen Drucke bestehen, und die Phasen G und L auch nur mit einer bestimmten Konzentration.

3. Das monovariante Gleichgewicht: fest A + fest B + Dampf.

Unterhalb des Punktes F bleiben die Dampfflächen für die Gleichgewichte mit S_A und S_B einander schneidend. Dadurch

[1]) Wir haben oben gesagt, dafs die Möglichkeit besteht, dafs die Kurven $O_A E$ und $O_B E$ sich wieder nach links oder nach rechts wenden, doch scheint immer zuletzt ein Schnittpunkt derselben bei genügender Abkühlung aufzutreten.

entsteht die Kurve FL der Raumfigur, Tafel I, welche die Begrenzung der beiden Dampfflächen unterhalb F und daher die Reihe von Dämpfen angiebt, welche neben S_A und S_B zu gleicher Zeit koexistieren können. Die zugehörigen Zustände von S_A und S_B geben die Kurven GM und HN in den vertikalen Seitenebenen, deren Punkte für jede Temperatur in gleicher Höhe liegen wie der korrespondierende Punkt von FL. Die Kurven GM, FL, HN liegen zusammen wieder auf einer Cylinderfläche $MGFHN$. Über die Lage des Punktes F und seine Änderung bei Temperaturerniedrigung läfst sich Sicherheit gewinnen durch eine nähere Betrachtung der Lage der Kurven I_3F und K_3F, Fig. 58.

Kurve I_3F giebt die Konzentrationen und Drucke der Reihe von Dampfgemischen an, die mit festem A koexistieren können. Die Bedingung für dieses Gleichgewicht ist, dafs jedesmal der Partialdruck an A dem Drucke des reinen gesättigten Dampfes gleich wäre, also gleich AI_3. Enthielte also das Dampfgemisch 10 Mol.-Proz. an B, so müfste[1]) der zugehörige Druck $\frac{AI_3}{0.9}$ sein, damit der Partialdruck gleich AI_3 bliebe. Auf diese Weise findet man, dafs für die folgenden Werte des Gehaltes x an B im Dampf die dabeistehenden Werte für n angeben, mit welchen der Druck AI_3 multipliziert werden mufs, um den Partialdruck zu geben:

$x =$	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	Mol.-Proz. B
$n =$	1,11	1,25	1,43	1,67	2,00	2,5	3,34	5,0	10,0	∞	

Die Kurve I_3F wird daher eine Hyperbel, die asymptotisch zur B-Achse liefe, wenn sie nicht zuvor durch die Kurve K_3F geschnitten würde.

Für die Kurve K_3F gilt dasselbe wie für I_3F. Dieselben Faktoren n müssen jetzt mit BK_3 multipliziert werden, um den Totaldruck eines Dampfgemisches mit x Mol.-Proz. A zu finden, worin der Partialdruck von B gleich BK_3 geblieben ist.

---

[1]) Auch hier trifft die Bemerkung zu, dafs diese einfache Beziehung nur gilt, wenn die Dämpfe genügend verdünnt sind und keine Dissociation von A oder B oder Verbindung beider im Dampfe stattfindet (S. 105).

$I_3 F$ wird also stärker ansteigen als $K_3 F$, weil dieselben n-Werte im ersten Fall mit AI_3, im zweiten mit BK_3 multipliziert werden müssen. Daher wird auch der Schnittpunkt F desto mehr zur Seite von A liegen, je mehr $AI_3 > BK_3$. In Fig. 58 ist $AI_3 = 3 \times BK_3$ genommen. Da im Punkte F die beiden Dämpfe mit ihren Partialdrucken zugegen sind, mufs hier der Totaldruck gleich der Summe von AI_3 und BK_3 sein, während die Anzahl Molekeln von A und B sich wie diese Drucke verhält. Der Punkt f, der diese Zusammensetzung angiebt, mufs also derart gelegen sein, dafs:

$$\frac{fB}{fA} = \frac{AI_3}{BK_3}.$$

Bei Temperaturerniedrigung werden AI_3 und BK_3 beide kleiner, daher sinkt die Kurve FL. Meistens wird dagegen das Verhältnis $\frac{AI_3}{BK_3}$ gröfser, und daher die Kurve FL nach der Seite von A verschoben.

Wenn keine neuen Zustandsänderungen auftreten, würden die Dampfflächen für S_A und S_B und die Dampfkurve FL für das Gleichgewicht mit beiden bis zum absoluten Nullpunkt fortlaufen, wo sie bis auf die Horizontalebene gesunken sein würden.

Was die höher als F gelegenen Teile der beiden Dampfflächen betrifft, können sie doch, obwohl dort die beiden p, x-Kurven einander nicht schneiden, nach derselben Regel aus den Dampfdrucken von S_A und S_B konstruiert werden. Wären daher diese Werte und die Lage der beiden Kurven für das Gleichgewicht Flüssigkeit + Dampf bekannt, so würde man leicht die Schnittpunkte F_1, E_1, F_1', E_1' graphisch bestimmen können, also die Zusammensetzungen der Lösungen und Dämpfe, welche mit festem A oder B unterhalb ihrer Schmelzpunkte koexistieren können. Solches ist bis jetzt niemals geschehen.

Es erübrigt jetzt noch, die Grenzen der Flächenpaare für die Systeme fest A oder fest B + Dampf zu überblicken. Wir hatten zuerst die Teile der Dampfflächen $I_3 O_A F$ und $K_3 O_B F$ betrachtet. Die Teile, welche sich daran unterhalb F anschliefsen,

bilden mit den vorigen zwei kontinuierliche Flächen, da die p, x-Kurven sowohl unterhalb als oberhalb F sich ganz kontinuierlich mit der Temperatur verschieben. Nur die Abgrenzung in der Mitte unterliegt einer plötzlichen Änderung in F.

Wir bekommen also für die Dämpfe, die mit S_A koexistieren, die eine Fläche IO_AFL und für die Dämpfe, die mit S_B koexistieren: KO_AFL. Der Teil der A-Ebene, der zur ersten gehört, ist MGO_AI, und der Teil der B-Ebene NHO_BK.

Für die obere Grenze der Phasenkomplexe S_A + Dampf fügt sich an die Cylinderfläche GO_AF unterhalb GF die zweite Cylinderfläche $MGFL$; ebenso für die Komplexe S_B + Dampf, an HO_BF die neue Cylinderfläche $NHFL$. Diese neuen Flächen treten in den Geraden GF und FH unter einem Winkel mit den vorigen zusammen.

Ebenso sind MG und NH nicht die Fortsetzung von GO_A und HO_B, sondern die beiden Kurvenpaare schliefsen in G und H mit einem Knick aneinander an.

Da MG und NH als Projektion von LF, GO_A und HO_B als Projektionen von FO_A und FO_B aufgefafst werden können, so ist die Frage nach der Richtungsverschiedenheit der beiden Kurven in G und H beantwortet, wenn wir wissen, in welcher Weise die Kurve LF in F den Kurven FO_A und FO_B begegnet. Dieses geht nun sehr leicht aus einem Vergleich zwischen Fig. 57 und 58 hervor. In letzterer entsteht der Punkt F durch die Kreuzung der p, x-Kurven I_3F und K_3F. In Fig. 57, die für eine etwas höhere Temperatur gilt, gehört F_2 zur Kurve FO_A und F_2' zur Kurve FO_B. Man sieht nun unmittelbar aus der Figur, dafs ein eventueller Schnittpunkt von I_2F_2 und K_2F_2', welcher korrespondieren würde mit einem Punkte der Kurve LF, bei dieser höheren Temperatur sowohl oberhalb F_2 als F_2' liegen würde. Deshalb steigt die Raumkurve LF in F stärker als die Kurven FO_A und FO_B, und darum werden in den Seitenebenen ebenfalls in G und H die Kurven MG und NH stärker steigen als GO_A und HO_B.

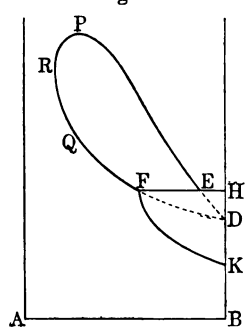
4. Änderung des Partialdruckes einer festen Phase durch ein beigemischtes Gas.

Die Voraussetzung, unter der wir die beiden p, x-Kurven der Dampfflächen für das Gleichgewicht mit S_A oder S_B und die Dampfkurve FL konstruierten, war nicht genau. Wenn der Totaldruck im Dampf sich durch Beimischung von A oder B vergrößert, kommen auch S_A und S_B unter höheren Druck, werden also zusammengepreßt und dadurch werden auch ihre eigenen Dampfdrucke ein wenig vergrößert.

Wie wir bereits früher sahen[1]), ist jedoch dieser Einfluß sehr gering und kann also bei der großen Mehrheit der binären Systeme, welche unterhalb ihrer Schmelzpunkte nur ganz geringe Dampfdrucke zeigen, ganz sicher vernachlässigt werden[2]).

Dieser Einfluß wird jedoch eher ins Gewicht fallen können, sobald der zugefügte Dampf bei sehr großen Drucken möglich ist, also am deutlichsten auftreten können, wenn B die Komponente ist, die als feste Phase betrachtet wird, und eine Temperatur gewählt wird, die bereits oberhalb der kritischen Temperatur der Komponente A liegt, wobei jedoch B noch fest sein soll. In diesem Falle bekommen wir statt Fig. 56 eine p, x-Figur, wie Fig. 59. Das Gleichgewicht zwischen flüssigen und Dampfgemischen wird dann durch die Schlinge $DEPRFD$ dargestellt, worin $PRFD$ der Dampfzweig ist (siehe S. 99). Wir haben dort aber gesehen, daß der erste Teil des Dampfzweiges von D aus zuerst nur sehr

Fig. 59.



[1]) Siehe erstes Heft, S. 214. Für Eis ist die Vergrößerung 1 Proz. durch 11 Atmosphären. — [2]) Zwei Schüler Bancrofts hatten gemeint, bei der Verdampfung von Naphtalin und Kampfer bei niedrigen Temperaturen, wo ihr eigener Dampfdruck nur wenige Millimeter betrug, eine deutliche Erhöhung desselben zu beobachten, wenn die Verdampfung stattfand in Gegenwart von Alkohol, Aceton, Äther, deren Dämpfe auch nur geringe Drucke ausübten [Journ. of Phys. Chem. 1, 400, 547 (1897)]. Lincoln, der einen Teil dieser Versuche wiederholte [ibid. 4, 719 (1900)] und neue hinzufügte, konnte diese Resultate jedoch nicht bestätigen.

schwach ansteigt. Daher wird, wenn BK der Dampfdruck von festem B ist, die Kurve KF, welche für die Dampfgemische mit festem B gilt, und welche nach der Regel von S. 114 bei Vergrößerung des Gehaltes an A sehr stark ansteigt, die Kurve DF wohl meistens noch treffen, bevor erhebliche Totaldrucke erreicht sind. In solchem Falle wird auch jetzt noch keine Rede sein können von nennenswerter Vergrößerung des Partialdruckes von B in der Reihe von Dämpfen, die mit festem B in Berührung stehen können.

Anders steht jedoch die Sache bei starker Vergrößerung der Quantität des Zusatzes von A. Da wir oberhalb der kritischen Temperatur uns befinden, schließt die Schlinge nicht an die A-Achse an. Es besteht also eine Reihe von Dämpfen für Konzentrationen zur linken Seite vom Punkte R, die bis zu den größten Drucken homogen bleiben. Dadurch entsteht die Möglichkeit, sie derart zu komprimieren, daß — wiewohl ihr Molekelgehalt an B ziemlich klein ist — der berechnete Partialdruck dieser Komponente größer als BK, ja sogar als BD wird. Die Volumkonzentration dieser Komponente wird dann im Dampfe größer als bei derselben Temperatur in Berührung mit festem B allein.

Bei solchen Gehalten an A, wie sie zwischen den Konzentrationen der Punkte R und P liegen, ist ein derartiges Dampfgemisch auch noch möglich, ganz sicher oberhalb der Kurve RP, vielleicht auch unterhalb RQ oder noch etwas weiter nach rechts, wenn nur die Kurve stark genug gestiegen ist.

Auf diese Weise sind ältere Versuche von Hannay und Hogarth über Löslichkeit von Salzen in Alkohol oberhalb dessen kritischer Temperatur und neuere von anderen Autoren über Löslichkeit von Jod in komprimierter Kohlensäure, Luft u. s. w. ganz verständlich[1]). Wenn dabei (z. B. bei Jod durch die Farbe)

[1]) Die ältere Litteraturübersicht findet sich in den in Fußnote S. 116 verzeichneten Abhandlungen. Dazu gehören neuere Untersuchungen von Hagenbach und Eversheim über die Löslichkeit von Alkalisalzen in SO_2 oberhalb seiner kritischen Temperatur [Ann. Phys. 5, 276 (1901) und 8, 539, 568 (1902)].

bemerkt wurde, daſs die Dampfkonzentration gröſser wurde als über dem festen Stoff allein, so ist dies nach den vorigen Betrachtungen nur dann möglich, wenn die Beimischung des Gases groſs genug ist, daſs der feste Körper verschwindet.

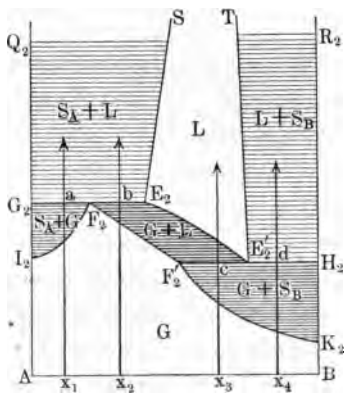
Es ist also jedenfalls korrekter, von einem Auflösungsvermögen des komprimierten Gases für feste Körper als von einer Vermehrung der Dampfdrucke des letzteren zu reden. Zur richtigen Beurteilung der ganzen Sachlage wären ausgedehntere quantitative Untersuchungen sehr erwünscht.

IV. Die Gleichgewichte für fest + flüssig, fest + fest + flüssig und fest + fest.

1. Die divarianten Gleichgewichte für fest + flüssig.

Im vorigen haben wir die Art und Weise aufgezeigt, nach derer die drei Dampfflächen, welche die resp. Gleichgewichte mit L, S_A und S_B darstellen, aneinander schlieſsen. Wir sind dazu gelangt, indem wir verfolgten, wie sich in Fig. 55 und 56 an die Dampfphase, die sich zu gleicher Zeit mit Flüssigkeit und einer der festen Komponenten im Gleichgewicht befand, andere Dampfphasen anreihten, die nur mit der festen Komponente im Gleichgewicht standen.

Fig. 60.



Jetzt suchen wir einen analogen Zusammenhang mit der flüssigen Phase. Betrachten wir z. B. in Fig. 60 die Flüssigkeit E_2. Dieselbe koexistiert mit Dampf F_2 und mit festem A, kann also beim selben Drucke auch mit S_A allein bestehen. Der Dampfdruck ist nun natürlich der niedrigste Druck, und die weiteren Koexistenzbedingungen einer flüssigen Phase mit S_A können also nur bei gröſserem Drucke gesucht werden.

Bei Druckvergrößerung werden S_A und E_2 zuerst komprimiert; die Gleichgewichtsänderung, welche dadurch entsteht, kann nun entweder eine vermehrte Auflösung von S_A in der flüssigen Phase oder umgekehrt eine Ausscheidung derselben aus der Flüssigkeit bewirken. Dies wird, nach dem Gesetz von Le Chatelier[1]), davon abhängen, welche dieser beiden Anderungen mit Volumverkleinerung verknüpft ist. In der Mehrzahl der binären Systeme, wo der feste Körper größere Dichte als die binäre Lösung hat, wird auch wohl durch Ausscheidung desselben Volumverkleinerung eintreten. Durch diese Ausscheidung wird sich der Gehalt der Flüssigkeit an A verkleinern, und die Kurve für die flüssige Phase, die bei höheren Drucken neben festem A besteht, wird wie $E_2 S$ rechtsläufig sein. Die feste Phase bleibt die Komponente A, ihr darstellender Punkt durchläuft natürlich, von G_2 anfangend, die Linie $G_2 Q_2$. Die koexistierenden Zustände für S_A und die flüssige Phase liegen immer auf einer Horizontalen, und auch hier stellen Punkte auf einer Horizontalen zwischen $G_2 Q_2$ und $E S_2$ Komplexe dar, die teilweise aus festem S_A und teilweise aus der flüssigen Phase bestehen, die am Endpunkte dieser Horizontalen auf $E_2 S$ liegt.

In ganz derselben Weise bekommen wir an der B-Seite die Kurve $E_2' T$ für die flüssige und die Linie $H_2 R_2$ für die feste Phase, und den Raum dazwischen für ihre Komplexe. Wenn die Volumverhältnisse ähnlich liegen, wie wir bei A voraussetzten, wird mit zunehmendem Drucke sich festes B ausscheiden, daher die Kurve $E_2' T$ linksläufig sein.

Die Figur 60 gilt natürlich nur für eine Temperatur unterhalb der Erstarrungspunkte der beiden Komponenten und noch oberhalb der Temperatur des Quadrupelpunktes. Es bleibt hier oberhalb $E_2 E_2'$ und zwischen $E_2 S$ und $E_2' T$ also noch ein Gebiet für allerlei flüssige Phasen, die mit keiner anderen im Gleichgewicht stehen.

Die Kurven $E_2 S$ und $E_2' T$ weichen nur sehr wenig von ver-

[1]) Erstes Heft, S. 39.

tikalen Geraden ab, weil die Volumänderung bei der Gleichgewichtsverschiebung sehr klein ist.

In der Raumfigur (Tafel I) geht aus der Zusammenfügung der Kurven $E_2 S$ eine Fläche hervor, welche sich fast vertikal über die Kurve $O_A E$ erhebt, und die in der A-Ebene die Schmelzkurve $O_A U$, bei E die Kurve EP zur Begrenzung hat, über die sofort zu reden ist.

Hiermit stimmt als Zustandsgebiet für die mit diesen Flüssigkeiten koexistierende feste Phase A der Teil der A-Ebene, welcher umgrenzt wird durch UO_A, $O_A G$ und GQ. Beide Flächen kommen also in der Schmelzkurve zusammen, so wie die Flächen für S_A + Dampf in der Dampfdruckkurve für S_A.

In derselben Weise sieht man sich die Fläche für die mit S_B koexistierenden Flüssigkeiten fast vertikal über $O_B E$ erheben, mit der Schmelzkurve $O_B V$ von festem B und der Kurve EP zur seitlichen Begrenzung, während dazu das Gebiet $VO_B HR$ für die feste Phase B in der rechten Seitenebene gehört. Beide schliefsen in der Schmelzkurve $O_B V$ aneinander.

Was die Gebiete der Phasenkomplexe anbelangt, so vereinigen sich die Linien $G_2 F_2 E_2$ (Fig. 60) im Raume zu der Cylinderfläche $GO_A E$ als untere Grenze für das Gebiet der Komplexe S_A + Flüssigkeit, während man ebenso aus den Linien $F_2' E_2' H_2$ die Cylinderfläche $EO_B H$ als untere Grenze für die Komplexe S_B + Flüssigkeit bekommt.

Es ist noch eine andere Betrachtungsweise der Flüssigkeitsflächen möglich, die wir bisweilen benutzen werden, und die den Vorzug hat, dafs man noch besser einsieht, wie die Flächen an die Schmelzkurven anschliefsen.

Die Schmelzkurve $O_A U$ giebt die Reihe von p, t-Werten an, bei denen festes A neben flüssigem koexistieren kann. Wenn man also p und t die Reihe dieser zusammengehörenden Werte durchlaufen läfst, würde weder Schmelzung noch Gefrieren stattfinden. Ebenso könnte man aus jedem Punkte von $O_A E$ eine p, t-Kurve konstruieren, welche die Werte angäbe, die nötig wären, um festes A unverändert neben einer flüssigen Phase bestehen zu lassen, deren Konzentration durch den Punkt von

$O_A E$ dargestellt wird. Diese p,t-Kurve würde also in einer Ebene für konstante Konzentration, also parallel zu der A-Ebene, liegen. Die Vereinigung aller dieser p, t-Kurven für die verschiedenen x-Werte der flüssigen Phase würde auch zusammen die Flüssigkeitsfläche für die Koexistenz mit festem A bilden.

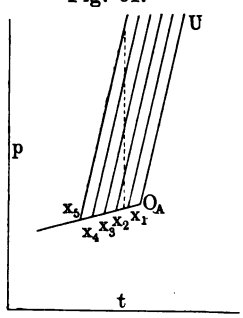
Nun sieht man leicht ein, dafs für kleine x-Werte die p, t-Kurve äufsert wenig in Richtung von der reinen Schmelzkurve unterschieden sein wird. Denn, um diese zu bestimmen, kann man die Formel

$$T\frac{dp}{dt} = \frac{Q}{dV}$$

anwenden[1]), wenn man Q und dV auf die Schmelzung einer unendlich kleinen Menge S_A bezieht, damit die Konzentration der Flüssigkeit sich nicht ändere. Solange diese Konzentration x klein ist, wird nun die Schmelzwärme und die Volumänderung äufserst wenig von den Werten unterschieden sein, welche für den Fall gelten, dafs die flüssige Phase reines A ist.

Die Reihe der p, t-Kurven wird daher von O_A ausgehend zuerst fast völlig parallel laufen, und erst bei gröfseren x-Werten werden sich Abweichungen zeigen, event. sogar die Kurven von rechtsläufig, wie hier vorausgesetzt wurde, linksläufig werden können.

Fig. 61.



Solange sie rechtsläufig bleiben, kann man auch leicht ableiten, dafs die p, x-Kurven für konstante Temperatur wie $E_2 S$ sich zu gröfseren Konzentrationen wenden, wie in Fig. 60.

Nehmen wir einfach eine Darstellung des ersten Teiles der Flüssigkeitsfläche (Fig. 61), wo einzelne p, t-Kurven für verschiedene x-Werte rechtsläufig und parallel zu $O_A U$ gezogen sind.

Ziehen wir darin jetzt eine Vertikallinie für konstante Temperatur, so sehen wir, dafs sie von x_1 zu gröfseren Werten läuft.

---

[1]) Erstes Heft, S. 69.

Die Figur ist jedoch übertrieben; in Wirklichkeit ist nur ein äufserst geringer Unterschied in Richtung zwischen den $(p, t)_x$- und den $(p, x)_t$-Kurven, die auf der Fläche gezogen werden können. Bei den anderen besprochenen Flächen war das nicht der Fall.

Ebenso beweist man, im Falle die $(p,t)_x$-Kurven für S_A linksläufig sind, dafs die $(p,x)_t$-Kurven bei Druckerhöhung zu kleineren Konzentrationen an B laufen. Für den Zusammenhang zwischen $(p,t)_x$- und $(p,x)_t$-Kurven mit S_B gilt das nämliche, falls man jetzt A als die Beimischung betrachtet, deren Konzentration angegeben wird.

Man bekommt also als Resultat, dafs in unserer Darstellungsweise, wo A zur linken und B zur rechten Seite der p, x-Schnitte gewählt sind, die $(p,t)_x$- und die $(p,x)_t$-Kurven der Flüssigkeitsfläche für S_A in der Richtung übereinstimmen, während diejenigen für S_B entgegengesetzt sind.

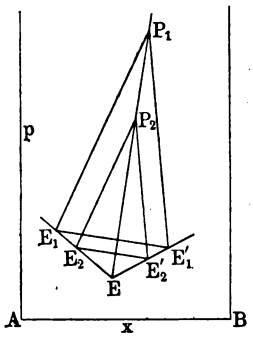
2. Das monovariante Gleichgewicht für $\text{fest}_A + \text{fest}_B +$ flüssig.

Die Flüssigkeitsflächen für festes A und B schneiden sich in der Kurve EP. Den unteren Punkt haben wir bereits betrachtet (S. 112), denn er gab die Zusammensetzung der einzigen flüssigen Phase, welche mit Dampf und den beiden festen Phasen koexistieren konnte. Eben deshalb ist er der niedrigste Punkt der Kurve EP, denn diese giebt als Schnittlinie der beiden Flächen die Reihe von Lösungen an, welche bei gröfseren Drucken mit den beiden festen Phasen bestehen können.

Es fragt sich also noch, wie sich auf dieser Kurve Konzentration und Temperatur mit steigendem Drucke ändern. Wären die $(p,x)_t$- und die $(p,t)_x$-Kurven, die auf beiden Flächen gezogen werden können, genau vertikal, dann wäre auch die Schnittkurve vertikal, d. h. es würde sich weder t noch x mit p ändern. Sind die $(p,t)_x$-Kurven auf beiden Flächen in der Nähe von EP noch rechtsläufig, wie in der Raumfigur vorausgesetzt ist, so ist es auch die Kurve EP und sie bewegt sich bei steigendem Drucke zu höheren Temperaturen.

In diesem Falle haben die $(p,x)_t$-Kurven $E_2 S$ und $E_2' T$ die in Fig. 60 angegebene Lage, wobei sie ein wenig zu einander geneigt sind. Daher können sie sich bei sehr hohen Drucken begegnen, und dieser Schnittpunkt wäre natürlich ein Punkt der Kurve EP. Wenn die Punkte E_2 und E_2' bei niedriger Temperatur näher aneinander rücken, läfst sich dieser Schnittpunkt eher realisieren. In Fig. 62 sind nun in einer und derselben p,x-Ebene für drei Temperaturen sehr nahe an E diese Schnittpunkte konstruiert. Aus einer solchen Figur könnte also abgeleitet werden, ob die Kurve EP mit zunehmendem Drucke sich nach der Seite von A oder B verschiebt. Man sieht leicht, dafs hierfür keine allgemeine Regel zu geben ist, da es sowohl vom Richtungsunterschiede zwischen den Kurven $E_1 P_1$ u. s. w. und $E_1' P'$ u. s. w. als von der Gröfse der x-Änderung, wenn man von E_1 zu E_2 und von E_1' zu E_2' übergeht, abhängt.

Fig. 62.



Sind die $(p,t)_x$-Kurven auf beiden Flächen rückläufig, so bewegt sich auch die Kurve EP bei Druckerhöhung zu niedrigeren Temperaturen, die Richtung der $(p,x)_t$-Kurven wäre die umgekehrte wie in Fig. 62, und es wäre ebenso wenig in Bezug auf die Änderung von x etwas Bestimmtes im voraus zu sagen[1]).

Zu der Kurve EP, welche die p,t,x-Werte für die mit S_A und S_B koexistierenden Flüssigkeiten angiebt, gehören nun weiter eine p,t-Kurve für S_A und eine für S_B. Erstere fängt im Punkte G, letztere in H an, welche Punkte mit E korrespondieren. Da die beiden Kurven GQ und HR dieselben p,t-Werte angeben müssen wie EP, werden sie in der Raumfigur ebenso wie diese zu höheren Temperaturen laufen, und die gleiche Richtung haben.

Die drei Kurven GQ, EP und HR liegen also wieder auf einer Cylinderfläche $QGFEHR$, deren einer Teil $QGEP$ das

[1]) Wie die Sache steht, wenn die $(p,t)_x$-Kurven auf beiden Flächen nicht dieselbe Richtung haben, werden wir später betrachten.

Gebiet der Phasenkomplexe S_A + Flüssigkeit nach niedrigen Temperaturen abschliefst, während der andere Teil $PEHR$ dasselbe für das Gebiet der Phasenkomplexe S_B + Flüssigkeit thut.

3. Das divariante Gleichgewicht der zwei festen Phasen.

Es erübrigt jetzt noch ein System zweier Phasen zu betrachten, nämlich die Koexistenz der beiden festen. Wir kehren dafür zur Fig. 58 zurück, welche schematisch die Sachlage für alle Temperaturen der Kurve FL darstellt. Wir hatten dort unterhalb I_3F und K_3F nur ungesättigte Dampfgemische; im Gebiete I_3GF die Komplexe S_A + Dampf, in K_3HF die Komplexe S_B + Dampf. Ist der Druck bis auf die Höhe von GFH gestiegen, so hat man also entweder S_A (Punkt G) oder S_B (Punkt H) neben dem Dampfe F, der jetzt in Bezug auf beide feste Phasen gesättigt ist. Beim Überschreiten dieses Druckes würde sich also neben S_A auch noch S_B oder umgekehrt aus dem Dampfe ausscheiden, und der Druck würde nicht vergröfsert werden können, bis aller Dampf F sich kondensiert hätte zu einem Komplex von S_A + S_B, dargestellt durch die Punkte G und H. Beide würden nebeneinander bei höheren Drucken bestehen bleiben, und ihre darstellenden Punkte würden stets auf der gleichen Höhe oberhalb G und H auf den beiden Achsen liegen.

In der Raumfigur dehnt sich das aus zu dem Teile der A-Ebene, welcher oberhalb MG, und dem Teile der B-Ebene, welcher oberhalb NH liegt.

Eine andere Grenze für die koexistierenden Zustände von S_A und S_B findet sich in den bereits betrachteten Kurven GQ und HR. Da dieselben mit der dazu gehörigen Flüssigkeitskurve EP die für jeden Druck niedrigste Temperatur angeben, wobei neben S_A und S_B noch Flüssigkeit bestehen kann, so versteht es sich, dafs unterhalb der zu den Kurven gehörigen Temperaturen die flüssige Phase aufhört, also nur S_A + S_B zusammen bestehen können.

Deshalb werden die Ebenen, welche die koexistierenden Zustände von festem A und B enthalten, für S_A durch MG und

GQ, für S_B durch NH und HR begrenzt. Alle Komplexe $S_A + S_B$ sind daher im Raume zwischen den zwei Cylinderflächen $MGHN$ und $QGHR$ darzustellen, und jeder Punkt in diesem Raume giebt einen Komplex derjenigen Zustände S_A und S_B an, die mit diesem Punkte auf derselben Horizontallinie liegen und deren Mengen sich umgekehrt verhalten wie die Abstände des Raumpunktes zu den beiden Seitenebenen.

V. Generalübersicht der Raumfigur, ihrer Projektionen und der Umwandlungen in denselben.

1. Übersicht der Raumfigur.

Nachdem bisher Schritt für Schritt die graphische Darstellung der verschiedenen Phasengleichgewichte entwickelt wurde, ist es jetzt nötig, die erhaltenen Resultate in ihrer Gesamtheit zu überblicken.

Dazu sind neben der Tafel I mit Vorteil die beiden auf Tafel II gegebenen Abbildungen eines Modells zu betrachten, welches nach den p, x-Schnitten angefertigt wurde. Darin werden alle die Gebiete der Komplexe zweier Phasen durch massive Gebilde dargestellt. Die erste Abbildung enthält nur die Gebilde für die Komplexe: Flüssigkeit + Dampf, festes A + Dampf und festes B + Dampf; die zweite aufserdem die Gebilde für die Komplexe: festes A + Flüssigkeit, festes B + Flüssigkeit, festes A + festes B.

Betrachten wir zuerst das Flüssigkeitsgebiet. Dieses wird nach unten durch die Zustände abgegrenzt, neben welchen Dämpfe auftreten können. Sie sind gegeben durch die Fläche, welche von der kritischen Kurve CD und den ebenen Kurven CO_A und DO_B begrenzt wird, und die sich nach hinten zwischen den Raumkurven O_AE und O_BE im Punkte E zusammenzieht.

Zweitens wird das Flüssigkeitsgebiet begrenzt durch die Fläche UO_AEP, welche die Zustände angiebt, neben denen S_A auftreten kann, und drittens durch die Fläche VO_BEP, neben denen S_B auftreten kann.

Der Raum, der innerhalb dieser drei Flächen und der Teile UO_AC der A-Ebene und VO_BD der B-Ebene liegt, enthält die möglichen Zustände der flüssigen Phasen, neben denen keine einzige andere Phase auftreten kann. Jeder Punkt desselben giebt also eine mögliche Kombination von p, t, x-Werten, wobei die flüssige Phase homogen ist. Weil man von einem solchen Punkte ausgehend in dreierlei Richtung eine unabhängige Reihe Abänderungen ausführen kann, ist dieser Zustand ein trivarianter.

In zweiter Linie betrachten wir das Dampfgebiet. Dieses ist zuerst begrenzt durch die Dampffläche, welche die Grenze für die Bildung von Flüssigkeit angiebt, die also von der kritischen Kurve CD, den ebenen Kurven CO_A und DO_B und weiter nach hinten von den Raumkurven O_AF und O_BF umschlossen ist. Die zweite Grenze bildet die Dampffläche IO_AFL, wobei S_A, und die dritte die Fläche KO_BFL, wobei S_B auftreten würde. Der Raum, welcher durch diese drei Flächen nach oben und seitlich durch die unterhalb CO_AI und DO_BK gelegenen Teile der Seitenebenen umgrenzt ist, enthält die möglichen Zustände der homogenen Dampfphase. Diese bildet das zweite trivariante System.

Gehen wir jetzt über zu den Komplexen zweier Phasen. Es giebt deren sechs. Sie werden jede durch ein Flächenpaar dargestellt, worin die übereinstimmenden Zustände der beiden Phasen zu gleichen p, t-Werten gehören und divariant sind:

1. Dampf + Flüssigkeit.
   Flächen: FO_ACDO_BF und EO_ACDO_BE.
2. Dampf + festes A.
   Flächen: IO_AFL und IO_AGM.
3. Dampf + festes B.
   Flächen: KO_BFL und KO_BHN.
4. Flüssigkeit + festes A.
   UO_AEP und UO_AGQ.
5. Flüssigkeit + festes B.
   Flächen: VO_BEP und VO_BHR.
6. Festes A + festes B.
   Flächen: $MGQX$ und $NHRZ$.

Die Flächenpaare Nr. 2 bis 5 schneiden sich in einer in der A- oder B-Ebene gelegenen Kurve, das Flächenpaar Nr. 1 hat in beiden Ebenen eine Schnittkurve, die Flächen Nr. 6 sind parallel.

Denkt man sich alle übereinstimmenden Punkte dieser Flächenpaare durch die Horizontallinien verbunden, so geben alle Punkte auf diesen Linien die Komplexe dieser Phasenpaare an. Aufserhalb der bereits genannten Flächenpaare entstehen dann als weitere Abgrenzungen dieser Raumgebilde für die verschiedenen Komplexe folgende Paare von Cylinderflächen:

1. FO_AE und FO_BE,
2. FO_AG „ $FGML$,
3. FO_BH „ $FHML$,
4. EO_AG „ $QGEP$,
5. EO_BH „ $RHEP$,
6. $MGFHN$ „ $QGHR$.

Die Raumgebilde für die Komplexe der sechs Phasenpaare nehmen den Rest des Raumes zwischen den A- und B-Ebenen ein, der nicht durch die Gebiete der homogenen Dämpfe und Flüssigkeiten eingenommen wurde.

Von diesen sechs Raumgebilden ist in der angegebenen Weise nur ersteres allseitig begrenzt. Nr. 2 und 3 würden sich, wenn keine Umwandlungen in neue feste Phasen einträten, bis zum absoluten Nullpunkt ausdehnen, Nr. 4 und 5 unter derselben Bedingung bis zu unendlich grofsen Drucken, Nr. 6 sowohl in ersterer als letzterer Richtung fortsetzen lassen. In den Raumfiguren sind deshalb willkürliche Grenzen für die niedrigste Temperatur und für den höchsten Druck genommen, wodurch Nr. 2 und 3 von hinten durch die vertikalen Flächen MIL und NLK, Nr. 4 und 5 oben durch die horizontalen Flächen UPQ und VPR und Nr. 6 durch die vertikale Fläche $MNZX$ und durch die horizontale $QRZX$ abgeschlossen sind.

Die drei Flüssigkeitsflächen schneiden sich je zwei und zwei in drei Kurven, O_AE, O_BE und EP, ebenso die Dampfflächen je zwei und zwei in den Kurven O_AF, O_BF und FL.

Weil jede dieser Kurven die monovarianten Zustände der

Flüssigkeit oder des Dampfes darstellt, die mit zwei anderen Phasen koexistieren können, giebt es für jede Kurve zwei andere, die dieselben p,t-Werte haben und zusammen auf einer der oben genannten Cylinderflächen liegen. Hierunter gehören aufser den sechs genannten Raumkurven noch drei Kurven je in der A- und der B-Ebene.

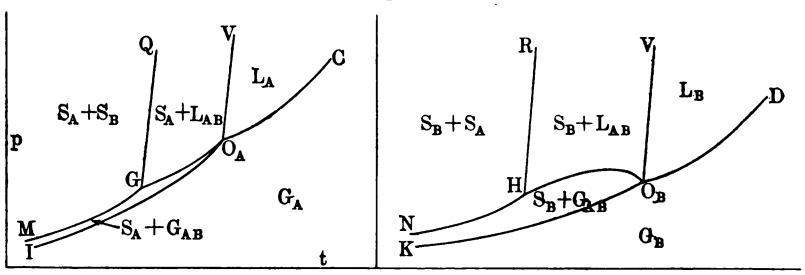
So bekommen wir für die vier monovarianten Komplexe dreier Phasen folgende Tripelkurven:

1. Festes A + Flüssigkeit + Dampf: $O_A G + O_A E + O_A F$,
2. Festes B + Flüssigkeit + Dampf: $O_B H + O_B E + O_B F$,
3. Festes A + festes B + Dampf: $GM + HN + FL$,
4. Festes A + festes B + Flüssigkeit: $GQ + HR + EP$.

Die ersten zwei Systeme werden dargestellt durch zwei Raumkurven und eine ebene; die letzten zwei durch eine Raumkurve und zwei ebene.

Schliefslich begegnen sich die zwölf Kurven je drei und drei: die Kurven für A im Punkte G, diejenigen für B im Punkte H, die Dampfkurven in F, die Flüssigkeitskurven in E. Diese Punkte geben den einzigen nonvarianten Komplex derjenigen vier Phasen, deren gesamte Verhältnisse die Raumfigur aus-

Fig. 63.



drücken soll. Die vier Punkte liegen auf einer Horizontallinie, die zu gleicher Zeit die gemeinschaftliche Schnittlinie der vier Cylinderflächen ist, worauf die Tripelkurven gelegen sind.

Zum Schluſs wollen wir noch überlegen, welchen Platz die Zustände der Komponenten, die neben anderen Phasen bestehen können, in den Zustandsgebieten dieser Komponenten einnehmen.

Zur Verdeutlichung seien hier die Seitenebenen noch besonders vorgeführt (Fig. 63). Bei der Komponente A, für sich betrachtet, hat man rings um den Tripelpunkt O_A die Kurven, welche das Feld in die drei Gebiete zerlegen:

IO_AC für A-Dampf: G_A,
UO_AC für A-Flüssig: L_A,
IO_AU für A-Fest: S_A.

Die zwei ersten Gebiete sind ungeändert geblieben, d. h. dieselben Zustände von G_A und L_A können nicht neben einer anderen Phase bestehen, wenn auch B zugegen ist. Die Ursache ist ganz einfach, weil reiner Dampf oder Flüssigkeit A niemals bestehen kann neben einer zweiten Phase, die B enthält, ohne davon etwas in sich aufzunehmen. Beide Gebiete sind daher in der Raumfigur die Grenzen der Gebiete für die binären Flüssigkeiten und Dämpfe, wenn der B-Gehalt Null wird.

Das Gebiet von S_A ist aber in drei kleinere Gebiete zerlegt: 1. MGO_AI, die p, t-Werte angebend, wobei jetzt neben festem A noch Dampfgemische (G_{AB}) auftreten können; 2. QGO_AU, neben welchen Zuständen von festem A noch flüssige Gemische (L_{AB}) existieren können, und 3. MGQ, Zustände von festem A umfassend, woneben auch festes B auftreten kann.

Ähnlich steht die Sache für die Komponente B, was man sofort aus der zweiten Hälfte der Figur sieht. Hierbei ist zu beachten, dafs nach dem Vorigen die Kurven MG und NH und GQ und HR genau dieselben Lagen haben.

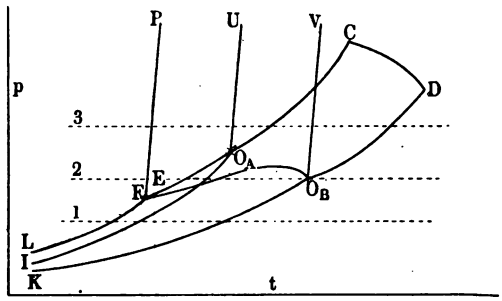
2. Projektionen der Raumfigur.

Die entwickelte Raumfigur giebt eine vollständige Übersicht aller Verhältnisse in einem binären System, wo nur die Komponenten als feste Phasen auftreten. Bisweilen kann es jedoch nützlich sein, sich einer Projektion zu bedienen. Speciell eine Projektion auf die p, t-Ebene[1]) kann für die Beurteilung einiger Fragen die Raumfigur vertreten.

[1]) Die p, t-Projektion ist die ursprüngliche Form, worin ich angefangen habe, die Phasenverhältnisse in binären Systemen darzustellen, weil ich dazu

Eine derartige findet sich in Fig. 64[1]). Diese Figur hat zuerst den Vorteil, dafs im Punkte EF die vier Punkte $GFEH$ zusammenfallen zu einem Quadrupelpunkt[2]), die p, t-Werte

Fig. 64.



angebend, wobei die vier Phasen des nonvarianten Gleichgewichts $S_A + S_B + L + G$ bestehen.

Ebenso fallen die drei zusammengehörigen Kurven für die monovarianten Gleichgewichte zusammen und bilden folgende Tripelkurven:

LF	für das	Gleichgewicht	$S_A + S_B + G$
EP	„ „	„	$S_A + S_B + L$
EO_A	„ „	„	$S_A + L + G$
EO_B	„ „	„	$S_B + L + G$.

Zuletzt fallen auch die Flächenpaare für die divarianten Komplexe zweier Phasen in Fig. 64 zu einer Doppel-Ebene zusammen:

LFP	für	$S_A + S_B$
PEO_AU	„	$S_A + L$
PEO_BV	„	$S_B + L$

---

durch Studien über Gleichgewichtsdrucke gekommen war [Rec. trav. Chim. Pays-Bas 5, 393 (1886) und 6, 316 (1887)]. Später habe ich versucht, die Resultate Stortenbekers [Rec. 7, 152 (1888)] durch eine Raumfigur darzustellen. Die genaue und vollständige Entwickelung derselben wurde aber erst ermöglicht seit etwa 1895, nachdem die graphische Darstellung der Flüssigkeits-Dampffläche vervollkommnet worden war.

[1]) Die Horizontallinien 1.2.3 in dieser Figur werden später besprochen. — [2]) Dieser Name ist zuerst von mir gebraucht, Rec. 5, 393 (1886).

CO_AEO_BD für $L + G$
LFO_AI „ $S_A + G$
LFO_BK „ $S_B + G$.

Auf diese Weise werden die divarianten und monovarianten Gleichgewichte, was ihre p, t-Verhältnisse betrifft, durch Kurven und Ebenen rings um den Quadrupelpunkt des nonvarianten Gleichgewichts der vier Phasen ähnlich zusammengefafst, wie dies bei Systemen einer Komponente im Tripelpunkte und seiner Umgebung geschah.

Doch ist natürlich die Darstellung insoweit unvollständig, als die Zusammensetzungen der Phasen L und G nicht zum Ausdruck kommen. Besonders werden die Gebiete der divarianten Gleichgewichte viel weniger übersichtlich als in der Raumfigur. Nicht allein, dafs hierbei der Mangel an der Konzentrationsdarstellung sich fühlbar macht, sondern die Flächen der verschiedenen Phasenpaare haben bisweilen für einen Teil dieselben p, t-Werte. In der Raumfigur bleibt durch die abweichende Konzentration ihre Lage deutlich genug, in der Projektionsfigur 64 überdecken die Gebiete einzelner Phasenpaare einander teilweise. Nur das Gebiet LFP für $S_A + S_B$ macht eine Ausnahme.

Aus der Betrachtung der Raumfigur oder der beiden Fig. 63, durch deren Zusammenfügung man Fig. 64 bekommt, lassen sich die Gebiete leicht auffinden. Dadurch sieht man z. B., dafs unterhalb LF sich sowohl das Gebiet für $S_A + G$ als für $S_B + G$ befindet. Die anderen Grenzen dieser beiden sind jedoch verschieden, u. s. w.

Ein sehr einfaches Mittel, um sich in der Projektionsfigur mit den Gebieten zurecht zu finden, besteht in der Überlegung, dafs das Gebiet, welches sich zwischen zwei sich begegnenden Kurven befindet, für dasjenige Phasenpaar gilt, das die beiden Kurven gemein haben.

Dabei ist weiter zu betrachten, dafs, weil im Schnittpunkte nicht mehr wie vier Phasen koexistieren können, zwei solche Kurven jedenfalls zwei Phasen gemein haben müssen. Und da-

durch kann man wieder in der Projektionsfigur sehr leicht zufällige Schnittpunkte von Quadrupelpunkten unterscheiden. Zwei Kurven, die kein Phasenpaar gemein haben, können einander wohl schneiden, aber ein solcher Punkt bedeutet nicht die Möglichkeit der Koexistenz der betreffenden Phasen. In Fig. 64 hat man z. B. einen solchen Punkt, wo IO_A und EO_B und ebenso wo O_BV und O_AC sich schneiden. Ersteres Kurvenpaar gilt für die Gleichgewichte $S_A + G$ und $S_B + L + G$. Sie haben kein Phasenpaar gemein, deshalb können die Phasen nicht koexistieren. Auch ihre Natur lehrt es. Denn $S_A + G$ gehört zu der Komponente A allein; $S_B + L + G$ zum binären System. Ebenso steht es mit dem anderen Schnittpunkte, und später werden wir, auch wenn die zwei Kurven beide zum binären System gehören, einem ähnlichen Fall begegnen. Dort wie hier giebt die Raumfigur sofort Aufschluſs, daſs der Schnittpunkt keine physikalische Bedeutung hat, weil er im Raume nicht existiert.

Will man Betrachtungen anstellen über Mengenverhältnisse der Phasen, dann muſs man entweder zu der Raumfigur zurückkehren oder sich einer oder mehrerer p,x- oder t,x-Schnitte derselben bedienen. Eine Projektion der ganzen Raumfigur auf eine dieser beiden Ebenen bietet aber keine Vorteile, es sei denn, um die Verschiebung der x-Werte auf den sechs Raumkurven für L oder G bei Änderung von t oder p zu betrachten.

3. Umwandlungen bei konstanter Temperatur.

Die Raumfigur giebt nicht allein die Darstellung der Zustandsgebiete der einzelnen Phasen und ihrer Komplexe, sondern ermöglicht auch die Beantwortung der Frage, welchen Umwandlungen dieselben beim Durchschreiten dieser Gebiete und beim Übergang aus dem einen Gebiete in das andere unterliegen.

Bei der Behandlung der Gleichgewichte zwischen Dampf und Flüssigkeit in § 2 sind dergleichen Umwandlungen bereits besprochen, in soweit sie stattfanden bei konstanter Temperatur (S. 14), konstantem Druck (S. 62) oder konstantem Volum (S. 85), jedesmal für eine Mischung bestimmter Konzentration. Da die Raumfigur die Zusammenfügung aller p,x-, t,x- oder p,t-Schnitte

ist, gestattet dieselbe also die Ablesung der Totalität der Umwandlungen aller Gemische, wenn man den Raum in der Richtung einer Vertikallinie auf der t, x- oder p, x-Ebene, oder einer p, t-Kurve entlang durchläuft. Wie wir damals gesehen haben, giebt der darstellende Punkt im Raumgebiete der flüssigen oder Dampfphase die p, t, x-Werte der einzelnen Phasen an, während man im heterogenen Gebiete zwischen den Blättern der p, t, x-Fläche bei bekannter Lage dieser beiden und der Molekularvolumina der Phasen aus der Lage des darstellenden Punktes die p, t, x-Werte der beiden Phasen und ihre Mengenverhältnisse bestimmt.

Es handelt sich also hierbei nur um Verschiebungen der Zustände einer einzigen Phase oder deren zwei, eventuell um den Übergang einer Phase in zwei oder umgekehrt.

So einfach steht die Sache jedoch nur oberhalb der Schmelzpunkte der beiden Komponenten; unterhalb derselben treten mehrere Gebiete miteinander in Berührung. Da wir in § 3, III und IV die Raumfigur aus einer Reihe p, x-Schnitte aufgebaut haben, können wir bereits die Typen der p, x-Schnitte übersehen, welche bei fortgesetzter Temperaturerniedrigung auftreten, und darin die möglichen Umwandlungen für die verschiedenen Mischungsverhältnisse betrachten.

Die gröfste Kompliziertheit besteht bei einer zwischen O_A und dem Quadrupelpunkt gelegenen Temperatur, wofür Fig. 60 galt. Darin sind die Gebiete bereits verzeichnet. Um die Umwandlungen zu übersehen, welche in Komplexen verschiedener Konzentration bei Volumänderung auftreten, braucht man nur für jede Konzentration eine Vertikallinie zu ziehen und die Reihenfolge der Gebiete zu betrachten, welche sie durchschreitet. Die Ablesung der Phasen und ihrer Mengen in den heterogenen Gebieten geschieht ähnlich, wie früher bei den Komplexen $L + G$ beschrieben ist. Man sieht weiter, dafs nunmehr für eine beschränkte Anzahl Konzentrationen noch ein ungestörter Übergang von $L + G$ zu L oder G möglich ist. Für $S_A + G$ und $S_B + G$ kann eine Verwandlung in eine homogene Gasphase nur nach unten stattfinden, für die Systeme $S_A + L$

und $S_B + L$ ebenso nur nach unten in eine homogene Flüssigkeit und nur für eine sehr beschränkte Anzahl x-Werte, da die Kurven $E_2 S$ und $E_2' T$ fast vertikal laufen.

Für die Mehrzahl der Konzentrationen erfolgt entweder beim Passieren der Linie $G_2 F_2 E_2$ oder der Linie $F_2' E_2' H_2$ eine Umwandlung aus einem Zweiphasenkomplex in einen anderen, und diese neue Art der Umwandlung verdient nähere Betrachtung.

Nehmen wir zuerst eine Mischung der Konzentration x_1 und komprimieren dieselbe, so durchlaufen wir alle Punkte der Vertikalen $x_1 a$, zuerst als Dampf, dann als Dampf $+ S_A$. Im Punkte a auf der oberen Grenze dieses Gebietes angekommen, besteht die Mischung aus S_A und Dampf F_2 im Verhältnis

$$\frac{a F_2}{a G_2}.$$

Bei höheren Drucken sollen wir in das Gebiet $S_A + L$ übertreten, daher mufs die Dampfphase bei fortgesetzter Volumenverkleinerung verschwinden, um einer Flüssigkeitsphase Platz zu machen. Dieselbe ist bei dem herrschenden Druck E_2. Daher vollzieht sich die Umwandlung:

$$\text{Dampf } F_2 \longrightarrow \text{festes } A + \text{flüssiges } E_2.$$

Während derselben bleibt der Druck unverändert, weil wir drei Phasen zusammen haben.

Auch die quantitative Seite der Umwandlung ist sofort aus der Lage der Punkte G_2, F_2 und E_2 abzulesen:

$$1 \text{ Mol. Dampf } F_2 \longrightarrow \frac{F_2 E_2}{G_2 E_2} \text{ Mol. festes } A + \frac{F_2 G_2}{G_2 E_2} \text{ flüssiges } E_2 \quad . \quad (1)$$

Bevor die Umwandlung anfing, bestand aber eine molekulare Quantität der Mischung aus

$$\frac{a F_2}{G_2 F_2} \text{ festes } A + \frac{a G_2}{G_2 F_2} \text{ Dampf } F_2.$$

Daher wird nach der totalen Umwandlung des Dampfes das System bestehen aus:

$$\left(\frac{a F_2}{G_2 F_2} + \frac{a G_2}{G_2 F_2} \times \frac{F_2 E_2}{G_2 E_2}\right) \text{ festes } A + \frac{a G_2}{G_2 F_2} \times \frac{F_2 G_2}{G_2 E_2} \text{ flüssiges } E_2$$

oder[1]):

$$\frac{a\,E_2}{G_2\,E_2} \text{ festes } A + \frac{a\,G_2}{G_2\,E_2} \text{ flüssiges } E_2,$$

ein Verhältnis, das auch sofort aus der Lage der Punkte G_2, a und E_2 abzulesen wäre.

Fangen wir an mit einem Gemisch der Konzentration x_2, so durchlaufen wir auf $x_2\,b$ zuerst eine Reihe Dampfphasen, zunächst eine Reihe Komplexe $G + L$, und das Gemisch besteht zuletzt aus

$$\frac{b\,E_2}{F_2\,E_2} \text{ Mol. Dampf } F_2 + \frac{F_2\,b}{F_2\,E_2} \text{ Mol. Flüssigkeit } E_2.$$

Auch jetzt mufs bei weiterer Volumverkleinerung die Dampfphase verschwinden und der Umwandlung (1) unterliegen, und man berechnet wieder leicht, dafs danach das System besteht aus:

$$\frac{b\,E_2}{G_2\,E_2} \text{ festes } A + \frac{b\,G_2}{G_2\,E_2} \text{ flüssiges } E_2.$$

Wir bekommen also sowohl für die Konzentrationen G_2 bis F_2 aus den Komplexen festes A + Dampf F_2 als für die Konzentrationen F_2 bis E_2 aus den Komplexen Dampf F_2 + Flüssigkeit E_2 den Komplex festes A + Flüssigkeit E_2, weil die gemeinschaftliche Dampfphase umgewandelt wird.

Bei weiterer Volumverkleinerung geht man auf jeder Vertikalen weiter und der korrespondierende Punkt der Kurve $E_2 S$ giebt die sich langsam ändernde Konzentration der jedesmaligen Flüssigkeit an.

Erniedrigt man den Druck im System festes A + Flüssigkeit bis zur Linie $G_2 F_2 E_2$, so tritt dort unter zeitweiligem Gleichbleiben des Druckes die umgekehrte Umwandlung wie (1) ein, also:

$$\text{Flüssigkeit } E_2 + \text{festes } A \longrightarrow \text{Dampf } F_2.$$

---

[1]) $\dfrac{a\,F_2}{G_2\,F_2} + \dfrac{a\,G_2}{G_2\,F_2} \times \dfrac{F_2\,E_2}{G_2\,E_2} = \dfrac{a\,F_2 \times G_2\,E_2 + a\,G_2 \times F_2\,E_2}{G_2\,F_2 \times G_2\,E_2}$

$= \dfrac{a\,F_2(G_2\,F_2 + F_2\,E_2) + F_2\,E_2(G_2\,F_2 - a\,F_2)}{G_2\,F_2 \times G_2\,E_2} = \dfrac{G_2\,F_2(a\,F_2 + F_2\,E_2)}{G_2\,F_2 \times G_2\,E_2}$

$= \dfrac{a\,E_2}{G_2\,E_2}.$

Weil aber jetzt zwei Phasen sich zu einer umwandeln, wird es von ihrer Menge abhängen, welche von ihnen neben dem gebildeten Dampf übrig bleibt, und man wird also, je nachdem die Totalkonzentration zwischen G_2 und F_2 oder zwischen F_2 und E_2 liegt, S_A + Dampf oder E_2 + Dampf bekommen (und nur im Punkt F_2 Dampf allein).

Die Linie $G_2 F_2 E_2$ der p, x-Schnitte, Fig. 60, ist auf der Cylinderfläche der Tripelkurve für fest A + Flüssigkeit + Dampf gelegen. Was für die gewählte Temperatur gilt, gilt also auch für alle Temperaturen zwischen O_A und dem Quadrupelpunkte, und beim Passieren dieser Cylinderfläche findet also folgende Umwandlung bei konstantem Drucke statt:

$$\begin{matrix} S_A + L \\ \uparrow\downarrow \\ G \end{matrix}$$

Während der Umwandlung bleibt der Druck konstant, und es befinden sich oberhalb und unterhalb der Cylinderfläche die Gebiete nachstehender Komplexe:

$$\frac{S_A + L}{S_A + G \quad G + L}.$$

In der p, t-Projektion befinden sich dieselben Gebiete ober- und unterhalb der Tripelkurve $E O_A$.

Für die Konzentrationen F_2' bis H_2 erfolgt die Umwandlung aus einem Komplex zweier Phasen in einen anderen auf der Linie $F_2' E_2' H_2$.

Als Beispiele dieser Mischungen gelten die Konzentrationen x_3 und x_4. Bei niedrigen Drucken sind sie wieder homogen und gasförmig. Bei Erhöhung des Druckes kommt man beim Durchlaufen der Vertikallinien $x_3 c$ und $x_4 d$ stets zu Komplexen aus Dampf und S_B. Auf der Linie $F_2' H_2$ findet jetzt unter konstant bleibendem Drucke folgende Umwandlung statt:

$$\frac{E_2' H_2}{F_2' H_2} \text{ Mol. Dampf } F_2' + \frac{E_2' F_2'}{F_2' H_2} \text{ Mol. festes } B \longrightarrow 1 \text{ Mol. Flüssigk. } E_2'.$$

Nach dem vorigen sieht man leicht, dafs man daher mit

den Konzentrationen $F_2' - E_2'$ zu Komplexen aus Dampf F_2' und Flüssigkeit E_2' [1]) und mit den Konzentrationen E_2' bis H_2 zu Komplexen aus derselben Flüssigkeit und S_B übergeht. Für die Konzentration x_3 hat man vor der Umwandlung:

$$\frac{c\,H_2}{F_2'\,H_2} \text{ Mol. Dampf } F_2' + \frac{c\,F_2'}{F_2'\,H_2} \text{ Mol. } S_B;$$

nach der Umwandlung:

$$\frac{c\,E_2'}{F_2'\,E_2'} \text{ Mol. Dampf } F_2' + \frac{c\,F_2'}{F_2'\,E_2'} \text{ Mol. Flüssigkeit } E_2'.$$

Ebenso berechnen sich für die Konzentration x_4 die Mengen Dampf $+ S_B$ und Flüssigkeit $+ S_B$ aus der Lage des Punktes d. Umgekehrt wird man bei Druckerniedrigung sowohl aus dem Komplex Dampf $F_2' +$ Flüssigkeit E_2' als aus dem Komplex Flüssigkeit $E_2' +$ festes B zum Komplex Dampf $F_2' +$ festes B übergehen, weil die gemeinsame Phase E_2' verschwindet.

Daher haben wir für alle Temperaturen zwischen O_B und dem Quadrupelpunkte beim Passieren der Cylinderfläche der Tripelkurve für festes $B +$ Flüssigkeit $+$ Dampf folgende Umwandlung:

$$\begin{array}{c} L \\ \uparrow\downarrow \\ G + S_B \end{array}$$

und es befinden sich oberhalb und unterhalb der Cylinderfläche folgende Gebiete:

$$\frac{G + L - L + S_B}{G + S_B}.$$

In der p,t-Projektion finden sich dieselben Gebiete ober- und unterhalb der Tripelkurve $E\,O_B$.

Betrachten wir jetzt noch die Umwandlungen auf den Cylinderflächen für die beiden anderen Tripelkurven. Unterhalb der Temperatur des Quadrupelpunktes haben wir für jede Tempe-

[1]) Daher verschwindet beim Komprimieren die zuerst gebildete feste Phase wieder total. Diese merkwürdige Erscheinung ist vor kurzem von Kuenen [Phil. Mag. [6] 4, 127 (1902)] bei fester CO_2 beobachtet in Gemischen mit C_2H_6. Wir kommen später darauf zurück.

ratur einen p, x-Schnitt der Gestalt wie Fig. 58. Man sieht nun leicht, dafs bei Volumverkleinerung die Komplexe S_A + Dampf F oder Dampf $F + S_B$ in den Komplex $S_A + S_B$ transformiert werden, weil folgende Umwandlung des Dampfes stattfindet:

$$1 \text{ Mol. Dampf } F \longrightarrow \frac{FH}{GH} \text{ Mol. } S_A + \frac{FG}{GH} \text{ Mol. } S_B$$

und umgekehrt bei Volumvergröfserung.

Daher wird das Symbol der Umwandlung in beiderlei Richtung

$$\begin{matrix} S_A + S_B \\ \uparrow\downarrow \\ G \end{matrix}$$

und das Symbol der Verteilung der Gebiete

$$\frac{S_A + S_B}{S_A + G - G + S_B}.$$

In der p, t-Projektion finden sich dieselben Gebiete ober- und unterhalb der Tripelkurve FL.

Zuletzt kommt die Umwandlung beim Passieren der Cylinderfläche der Tripelkurve für die Phasen $S_A + S_B + L$ in Betracht. Wie wir S. 123 gesehen haben, können diese Kurven sich bei steigendem Drucke zu höheren oder auch zu niedrigeren Temperaturen bewegen.

Ersterer Fall tritt auf, wenn in einem p, x-Schnitt, wie Fig. 65, der für eine Temperatur gilt, die sehr wenig oberhalb des Quadrupelpunktes liegt, die Schnittlinien ES und $E'T$ mit den Flüssigkeitsflächen für S_A und S_B sich bei genügender Druckerhöhung in einem Punkte P begegnen. Bei dem zu diesem Punkte gehörigen Drucke tritt man in das Gebiet für $S_A + S_B$ über. P ist der Schnittpunkt mit der Kurve EP und QPR die Schnittlinie mit der Cylinderfläche. Oberhalb QPR haben wir das Gebiet der beiden festen Phasen, unterhalb derselben die beiden Gebiete $S_A + L$ und $L + S_B$; daher ist das Symbol der Umwandlung auf der Linie QPR durch Erhöhung sowohl als durch Erniedrigung des Druckes:

$$S_A + S_B$$
$$\uparrow\downarrow$$
$$L$$

während dieselbe quantitativ nach folgender Gleichung verläuft:

$$1 \text{ Mol. Flüssigkeit } P \longrightarrow \frac{PR}{QR} \text{ Mol. } S_A + \frac{PQ}{QR} \text{ Mol. } S_B.$$

Bei Druckerhöhung verschwindet also die flüssige Phase und erstarrt die Mischung total. Bei Druckerniedrigung tritt $S_A + L$

Fig. 65.

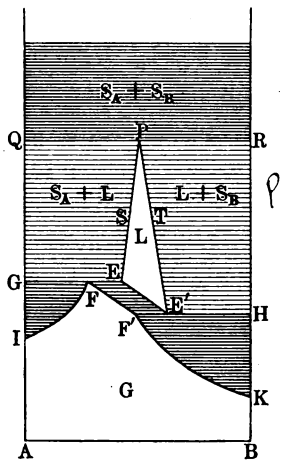
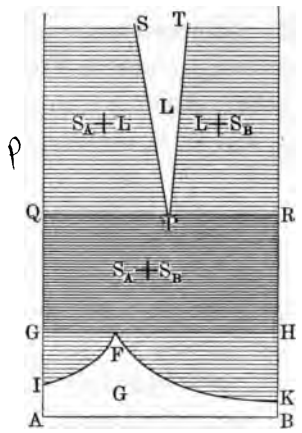


Fig. 66.



oder $L + S_B$ auf, je nachdem die Konzentration des Komplexes an B kleiner oder gröfser als diejenige der Flüssigkeit P ist.

In der p, t-Projektion finden sich dieselben Gebiete ober- oder unterhalb der Tripelkurve EP. Wäre dagegen die Kurve EP rückläufig und denkt man sich eine solche in Fig. 64 angebracht, so sieht man leicht, dafs die Gebiete UO_AEP für $S_A + L$ und VO_BEP für $S_B + L$ sich oberhalb des Quadrupelpunktes bei höheren Drucken ungestört ausdehnen; dafs dagegen jetzt bei niedrigeren Temperaturen durch Druckerhöhung ein Übergang aus $S_A + S_B$ in $S_A + L$ oder $L + S_B$ möglich ist, also Schmelzung beim Passieren der Kurve EP auftritt, ähnlich wie bei Systemen einer Komponente geschieht, wenn die Schmelzkurve rückläufig ist.

Dieser Fall tritt auf, wenn in einem p,x-Schnitte der Raumfigur die Kurven ES und $E'T$ bei einer Temperatur oberhalb des Quadrupelpunktes umgekehrt wie in Fig. 65 laufen, daher sich nach unten schneiden würden. Unterhalb dieser Temperatur wird dann ein p,x-Schnitt der Gestalt wie Fig. 66 auftreten. Auf der Linie QPR findet jetzt die Umwandlung

$$\begin{matrix} L \\ \uparrow\downarrow \\ S_A + S_B \end{matrix}$$

statt, welche gerade das Umgekehrte der zuerst betrachteten ist.

Einem solchen Unterschied waren wir bei den Umwandlungen auf den drei anderen Cylinderflächen nicht begegnet. Die Umwandlungssymbole:

$$\begin{matrix} S_A + L \\ \uparrow\downarrow \\ G \end{matrix} \qquad \begin{matrix} L \\ \uparrow\downarrow \\ G + S_B \end{matrix} \qquad \begin{matrix} S_A + S_B \\ \uparrow\downarrow \\ G \end{matrix}$$

waren die einzigen, welche sich mit der Lage der Gebiete der verschiedenen Komplexe beiderseits der Cylinderflächen oder der Tripelkurven in der p,t-Projektion vertrugen. Dies mufs auch mit dem Gesetze von Le Chatelier[1]) übereinstimmen, nach welchem die Umwandlung, die zum gröfseren Druck führt, mit Volumverkleinerung verknüpft sein soll. Das sind also die Umwandlungen in der Richtung von unten nach oben.

Für die erste und dritte Umwandlung ist es sofort klar, denn wenn G in $S_A + L$ oder in $S_A + S_B$ übergeführt wird, nimmt ganz sicher das Volum ab und also ist die umgekehrte Umwandlung jedenfalls unmöglich. Für die zweite Umwandlung $G + S_B \longrightarrow L$ ist es auch deutlich, dafs sie mit Volumverminderung verknüpft sein wird, sobald die Menge der Gasphase, welche daran teil nimmt, einigermafsen bedeutend ist. In der Nähe des Schmelzpunktes von S_B wird dieselbe jedoch sehr gering und es könnte fraglich scheinen, ob, wenn B ein Stoff ist, der

[1]) Erstes Heft, S. 39.

unter Ausdehnung schmilzt, die Volumänderung ihr Zeichen umkehren könnte. Diese Möglichkeit besteht nun offenbar nicht, weil sonst die Lage der Gebiete eine andere als die S. 108 abgeleitete sein würde.

Beim Passieren der vierten Cylinderfläche oder der Kurve EP haben wir dagegen zweierlei Umwandlung möglich gefunden:

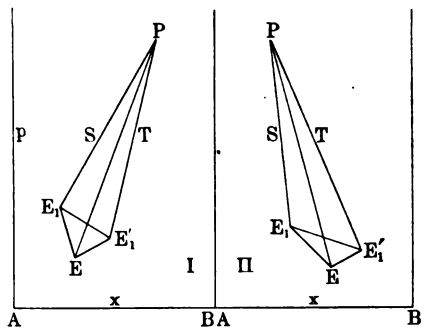
$$\begin{array}{ccc} S_A + S_B & & L \\ \uparrow\downarrow & \text{und} & \uparrow\downarrow \\ L & & S_A + S_B \end{array}$$

Nach dem Gesetz von Le Chatelier mufs daher im ersten Falle die Umwandlung von L in $S_A + S_B$, im zweiten diejenige von $S_A + S_B$ mit Volumverminderung verknüpft sein.

In Fig. 65 war die erste Bedingung ganz sicher erfüllt, weil bei Druckvergröfserung sowohl Ausscheidung von S_A als von S_B stattfand (siehe S. 119).

Es ist jedoch auch noch ein Schnittpunkt P der Kurven $E_1 S$ und $E_1' T$ bei Druckerhöhung zu bekommen, wenn beide Kurven rechtsläufig oder linksläufig sind, wie Fig. 67 I und II.

Fig. 67.



Im ersteren Falle bewirkt Volumverkleinerung Ausscheidung von S_A, aber Auflösung von S_B, im zweiten das Umgekehrte. Jedoch kann dann die gleichzeitige Ausscheidung von $S_A + S_B$ aus der Lösung P eventuell noch mit Volumverkleinerung verbunden sein. Dafs dies der Fall ist, kann man natürlich nur bei Kenntnis der Volumverhältnisse vorhersehen. Da die Bestimmung der-

selben bei grofsen Drucken jedenfalls viel schwieriger ist als die Bestimmung der Lage der Kurven $E_1 S$ und $E_1' T$, so kann die Begegnung dieser beiden in P und die totale Erstarrung bei diesem Drucke wohl besser umgekehrt als Beweis dienen, dafs dabei Volumverkleinerung auftritt.

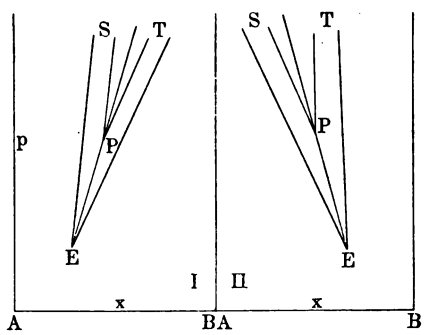
Bei der Kurvenlage Fig. 65 blieb es unsicher (siehe Fig. 62, S. 123), ob sich die Konzentration der flüssigen Phase neben $S_A + S_B$ auf EP nach der Seite von A oder B verschob; bei der Kurvenlage Fig. 67 I steht es dagegen fest, dafs diese sich bei höheren Drucken nach B, bei Fig. 67 II nach A verschiebt, weil die Kurve EP eine mittlere Lage hat zwischen $E_1 S$ und $E_1' T$ und also auch mit diesen rechts- oder linksläufig ist.

Geht die Kurve EP für $S_A + S_B + L$ bei Druckerhöhung zu niedrigeren Temperaturen, so mufs die Umwandlung

$$S_A + S_B \longrightarrow L$$

mit Volumverkleinerung verknüpft sein. In Fig. 66 ist dies der Fall, weil sowohl die Auflösung von S_A als von S_B Verminderung

Fig. 68.



des Volums zur Folge hat. Dann bleibt aber die Frage offen, wie sich die Konzentration der Flüssigkeit auf EP ändert. Die Kurven SP und TP können sich aber auch nach unten schneiden, wenn ihre Lagen sind wie in Fig. 68 I und II, wo Volumverkleinerung in I Ausscheidung von S_A und Auflösung von S_B bewirkt, in II umgekehrt. In diesen Fällen läuft auch die Kurve EP nach rechts oder nach links.

4. Umwandlungen bei konstantem Druck.

Im vorigen haben wir für das ganze Temperaturgebiet die Umwandlungen bei konstanter Temperatur betrachtet, welche durch Volumänderung bewirkt werden. Es hat sich dabei gezeigt, wie man dabei nacheinander Gebiete einzelner Phasen wie G und L oder Gebiete der Komplexe zweier Phasen kontinuierlich durchläuft und nur vorübergehend in den Cylinderflächen der Komplexe dreier Phasen (oder den Tripelkurven der p,t-Projektion) Halt macht, wo man bei gleichbleibendem Druck verweilt, bis sich eine bestimmte Umwandlung zwischen den drei Phasen vollzogen hat, um dann in einen neuen binären Komplex überzugehen. Dabei zeigte sich, dafs sich auf der einen Seite einer Cylinderfläche oder der damit übereinstimmenden Tripelkurve stets ein binärer Komplex, auf der anderen deren zwei befinden.

Im allgemeinen sind an Systemen zweier Komponenten dergleichen Umwandlungen bei konstanter Temperatur für die Mischungen verschiedener Konzentration äufserst wenig studiert, so dafs wir im folgenden nur selten auf dieselben zurückkommen werden. Weil aber unsere Raumdarstellung eigentlich aus einer Reihe p,x-Schnitte aufgebaut worden war, so war doch die Betrachtung der Umwandlungen in denselben am geeignetsten, um deren Besonderheiten kennen zu lernen, und um die Bedeutung der ganzen Raumdarstellung für die Erledigung aller Fragen über Gleichgewichtsänderungen ans Licht zu bringen.

In viel gröfserem Mafsstabe sind dagegen Umwandlungen in binären Systemen bei konstantem Druck studiert. Will man diese in ihrem ganzen Umfange betrachten, so hat man eine Reihe Schnitte für konstanten Druck in der Raumfigur anzubringen und darin, ganz ähnlich wie wir für die Schnitte bei konstanter Temperatur ausführten, den Umwandlungen nachzugehen, welche durch Wärmezufuhr oder -entnahme sich vollziehen können.

Es würde sich dann eine sehr grosse Analogie mit den vorigen Umwandlungen ergeben, und wir würden auch in den Schnitten für konstanten Druck nacheinander Gebiete einzelner

Phasen (L oder G) und Gebiete binärer Komplexe durchwandern, deren Natur abhängig ist von der Gesamtkonzentration des Versuchsgemisches, um zeitweise bei gleichbleibender Temperatur in den Cylinderflächen der Komplexe dreier Phasen (oder den korrespondierenden Punkten der Tripelkurven) Halt zu machen, bis sich dort eine bestimmte Umwandlung zwischen den drei Phasen vollzogen hat.

Eine rasche Übersicht dafür gewährt die p, t-Projektion, wo wir bereits die Lage der verschiedenen Gebiete kennen lernten. Man hat nur zu beachten, welche Gebiete man durchläuft, wenn man auf bestimmter Höhe eine Horizontallinie durch die Fig. 64 zieht. Man sieht dann, dafs die Reihenfolge am einfachsten ist bei sehr hohen und sehr niedrigen Drucken und am verwickeltsten bei den mittleren. Jedesmal wenn man eine Tripelkurve trifft, wird sich die zugehörige Umwandlung vollziehen, bevor man in das nächstfolgende Gebiet übertritt.

Die Natur dieser Umwandlungen ist am leichtesten aus der Lage der Gebiete zur linken und rechten Seite der Tripelkurve abzuleiten. So befinden sich zur linken und rechten Seite der Tripelkurve LF die folgenden Gebiete (s. Fig. 64):

$$S_A + S_B \;\Big|\; \begin{matrix} S_A + G \\ S_B + G \end{matrix}.$$

Daher mufs das Umwandlungssymbol bei konstantem Druck sein:

$$S_A + S_B \rightleftarrows G$$

und nach dem Gesetz von van't Hoff-Le Chatelier[1]) bedeutet $\rightarrow$ hier eine Umwandlung mit Wärmeabsorption, weil man von niedrigeren zu höheren Temperaturen übergeht, und $\leftarrow$ also eine Umwandlung mit Wärmeentwickelung.

Für die Kurve EP findet man ebenso für die Umwandlung bei konstantem Druck das Symbol:

$$S_A + S_B \rightleftarrows L.$$

Es macht jetzt keinen Unterschied, ob die Kurve EP rechts-

[1]) Siehe erstes Heft, S. 38.

oder linksläufig ist, weil dieses von den Volum- und nicht von den Wärmeverhältnissen abhängt.

Zur linken und rechten Seite der Kurve EO_A finden sich die Gebiete:

$$S_A + L \;\Big|\; \begin{matrix} S_A + G \\ L + G \end{matrix}$$

Deshalb mufs das Umwandlungssymbol bei konstantem Druck sein:

$$S_A + L \rightleftarrows G.$$

Die drei abgeleiteten Symbole sind einigermafsen selbstverständlich, weil die Verdampfung oder Schmelzung von festen oder flüssigen Phasen wohl immer Wärme absorbieren wird.

Die Tripelkurve EO_B bot für die Umwandlungen bei konstanter Temperatur keine Besonderheit, jetzt dagegen wohl. Denn dieselbe giebt bei niedriger Temperatur folgende Verteilung der Gebiete:

$$\begin{matrix} S_B + L \\ L + G \end{matrix} \;\Big|\; S_B + G,$$

woraus sich die Umwandlung folgert:

$$L \rightleftarrows S_B + G.$$

Dagegen hat man bei höherer Temperatur die Verteilung:

$$S_B + G \;\Big|\; \begin{matrix} S_B + L \\ L + G \end{matrix},$$

deshalb die Umwandlung:

$$S_B + G \rightleftarrows L.$$

Wodurch diese Änderung der thermischen Verhältnisse bedingt wird, werden wir später sehen.

Ebenso besprechen wir jetzt nicht ausführlich die quantitative Seite aller Umwandlungen bei konstantem Druck, da diese sich von selbst ergeben, wenn die verschiedenen t, x-Durchschnitte, welche studiert sind, zur Besprechung gelangen.

5. Umwandlungen bei konstantem Volum.

Etwas länger müssen wir bei den Umwandlungen bei konstantem Volum verweilen, weil diese nach der quantitativen Seite gänzlich ununtersucht sind und deshalb nur im allgemeinen betrachtet werden können, was hier am Platze ist.

Praktische Bedeutung hat diese Untersuchung besonders für die Umwandlungen zwischen drei und vier Phasen. Bei den Umwandlungen bei konstanter Temperatur oder konstantem Druck lassen sich die aufeinander folgenden Gleichgewichte zwischen zwei Phasen stets leicht quantitativ in den p, x- oder t, x-Schnitten ablesen. Den Gleichgewichten dreier Phasen begegnet man dabei aber stets nur als einem Übergangszustand zwischen zwei verschiedenen Systemen zweier Phasen, und man kann ihre Quantitäten während der Umwandlung nicht in diesen Figuren ablesen; dazu wäre eine Kenntnis der Volumverhältnisse nötig. Überdies begegnet man bei einer Untersuchung, wo t oder p konstant gehalten werden, den dreiphasigen Komplexen (weil sie monovariant sind) stets nur bei einem Drucke oder einer Temperatur.

Will man diese über eine gröfsere Strecke von p- und t-Werten studieren, so mufs man die Untersuchung so leiten, dafs sowohl p als t variieren können. Die Betrachtung der Umwandlungen, welche sich dabei zwischen den Phasen eines Systems bestimmter Totalkonzentration vollziehen, wird am einfachsten, wenn man es bei konstantem Volum nimmt.

Je nach der Totalkonzentration des untersuchten Systems und seines Volums durchläuft man dann eine gröfsere oder kleinere Strecke der Tripelkurven und kann dabei auch den Quadrupelpunkt treffen, der bei den Untersuchungen, wo p oder t konstant gehalten werden, nur zufälligerweise getroffen wird, wenn die p- oder t-Werte mit denjenigen dieses Punktes identisch sind.

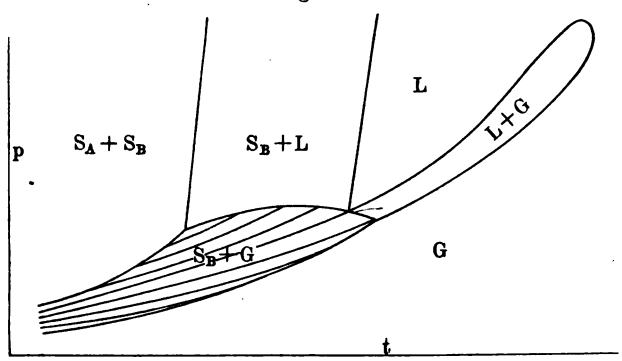
Der p, t-Schnitt durch die Raumfigur, welchen wir für einen bestimmten x-Wert anbringen, wird natürlich mit diesem Werte wechseln; bei grofsem Gehalt an der Komponente A wird er z. B. durch die Gebiete gehen, die diese Komponente als feste Phase

enthalten; bei grofsem Gehalt an B wird letztere als feste Phase darin auftreten. So giebt die Fig. 69 ein Bild eines Schnittes für einen sehr grofsen Gehalt an B.

Es ist nicht schwer, in der Raumfigur die Gestalt derartiger Schnitte abzuleiten.

Je nach dem Volum, in dem die Mischung sich befindet, wird man in einem solchen Schnitt eine Reihe höher oder niedriger

Fig. 69.



gelegener p, t-Kurven und damit auch verschiedene Gebiete durchlaufen. Für das Gebiet $L + G$ haben wir eine derartige Betrachtung bereits früher gesondert angestellt (S. 84 und folg.). Kennen wir die Volumverhältnisse aller in einem p,t-Schnitt auftretenden Phasen genau über das ganze Temperaturgebiet, so würde sich auch für alle Werte des Totalvolums die Aufeinanderfolge der Zustände angeben lassen. Da diese Bestimmungen an keinem einzigen System ausgeführt sind, wollen wir nur ein paar der wichtigsten Punkte durch eine schematische Darstellung der Molekularvolumina beleuchten.

Wir wählen dafür zuerst eine Temperatur unterhalb des Quadrupelpunktes, wobei also die flüssige Phase fehlt. Der p, x-Schnitt, der dabei gilt, ist Fig. 58 (S. 112). Nach dem, was bei der Ableitung von Fig. 41 (S. 85) gesagt ist, sieht man leicht, dafs mit dem p,x-Schnitt Fig. 58 folgende Figur 70 (a. f. S.) für die Molekularvolumina übereinstimmt.

G ist also das Molekularvolum von S_A, H von S_B, IF die

Molekularvolumina der Dämpfe, die mit S_A, FK derjenigen, die mit S_B koexistieren. Hat also ein Gemisch der Konzentration x_1 das Volum $x_1 C$, so hat man nur die Gerade GC zu ziehen, um das Dampfgemisch E zu finden, das neben S_A besteht, während die Anzahl Mol sowohl als die Volumina beider Phasen sich verhalten wie $CG : CE$. Ebenso wird ein Gemisch der Konzentration x_2 beim Volum $x_2 D$ aus der Gasphase L und S_B im Molekularverhältnis $DH : DL$ bestehen. Damit der Komplex $S_A +$ Dampf

Fig. 70.

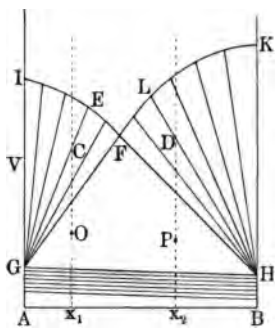
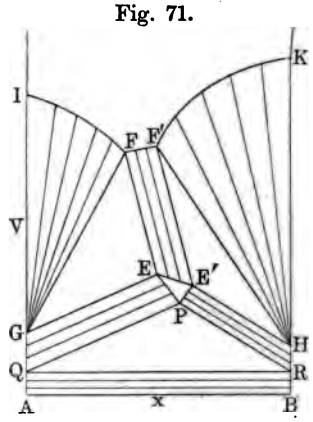


Fig. 71.



bestehe, soll das Volum durch einen Punkt innerhalb des Dreiecks GFI dargestellt werden, für $S_B +$ Dampf durch einen Punkt in HFK. Wird das Volum gröfser genommen, so ist alles Dampf, wird es kleiner genommen (z. B. O oder P), so kommt man zuerst in das Dreieck GFH, dessen Eckpunkte die Volumina von S_A, S_B und des mit beiden koexistierenden Dampfes F darstellen. Daher besteht dann das Gemisch aus diesen drei Phasen, deren Molekularverhältnisse aus der Lage des Punktes, der das Totalvolum darstellt, im Dreiecke zu berechnen sind. Es zeigt sich also, dafs bei jeder Konzentration ein Gemisch bei genügend kleinem Volum aus dem dreiphasigen Gebilde $S_A + S_B + G$ besteht.

Wird das Volum noch kleiner genommen, so dafs es unterhalb der Geraden GH kommt, so bestände damit das Gemisch nur aus den beiden festen Phasen $S_A + S_B$.

Geht man jetzt zu einer höheren Temperatur über, so ändert sich die Fig. 70 in der Weise, dafs die Punkte G und H ein wenig in die Höhe rücken, während die Kurven IF und KF, und damit auch ihr Schnittpunkt F, ihre Lage viel stärker erniedrigen. Dadurch wird das Dreieck GFH viel kleiner.

Es geht daraus hervor, dafs ein Punkt wie P bei höheren Temperaturen aus dem Dreieck GFH in HFK übertritt, und D aus diesem heraustritt. Eine bestimmte Mischung, die bei niederen Temperaturen den Komplex $S_A + S_B + G$ bildet, wird also bei höherer Temperatur in den binären Komplex $S_B + G$, eine solche mit gröfserem Anfangsvolum in G übergehen. Daraus ergiebt sich eine Lage der p, t-Kurven für bestimmte Volumina im Gebiete $S_B + G$, wie sie in Fig. 69 angedeutet ist.

Für jede Temperatur lassen sich in Figuren wie 70 die Mengenverhältnisse der drei oder zwei Phasen für jede Mischung mit bekannter Konzentration und Volum ablesen. Je kleiner das Volum, desto weiter schreitet die Mischung in Fig. 69 auf der Kurve für $S_A S_B G$ fort, bevor sie in $S_B G$ übergeht. Ist das Volum klein genug, so erhält sich der Komplex $S_A S_B G$ bis zu der Temperatur des Quadrupelpunktes.

Bevor wir sehen, welche Umwandlung sich dort vollzieht, betrachten wir zuerst noch ein zweites v, x-Diagramm für eine sehr wenig oberhalb des Quadrupelpunktes gelegene Temperatur. Für den Fall, dafs die Kurve für $S_A S_B L$ rechtsläufig ist, bildete

Nr.	Gebiete	Phasenkomplexe
1	GIF	$S_A + G$
2	HKF'	$S_B + G$
3	$EFF'E'$	$L + G$
4	$GEPQ$	$S_A + L$
5	$HE'PR$	$S_B + L$
6	$EE'P$	L
7	GFE	$S_A + L + G$
8	$HF'E'$	$S_B + L + G$
9	QPR	$S_A + S_B + L$
10	$AQRB$	$S_A + S_B$

Fig. 65 (S. 139) einen p, x-Schnitt für eine solche Temperatur. Damit stimmt das v, x-Diagramm Fig. 71, worin alle Buchstaben die nämliche Bedeutung haben wie Fig. 65. Es sind folgende Gebiete anwesend (s. Tabelle a. v. S.).

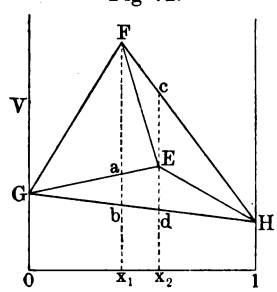
Es hat sich, verglichen mit Fig. 70, zwischen Nr. 1 und 2 Nr. 3 eingeschoben, und damit hängen die anderen neuen Gebiete 4 bis 9 zusammen, die den Platz des Gebietes GFH, Fig. 70, für $S_A S_B G$ eingenommen haben.

Es sind darunter Nr. 7, 8, 9 drei Gebiete für drei Phasen, welche in der p, x-Figur durch gerade Linien dargestellt wurden. Die jetzige Figur erlaubt also wieder, bei bekanntem Volum und Totalkonzentration einer Mischung die Quantitäten dieser drei Phasen abzulesen.

Bei Erhöhung der Temperatur ändert sich die Figur in der Weise, dafs die Kurven FF' und EE' für die koexistierenden Dämpfe und Flüssigkeiten sich einander nähern und nach rechts und links stets ausdehnen, ebenso wie das Gebiet für L.

Es ändern sich dadurch besonders Lage und Gröfse der Dreiecke für $S_A L G$ und $S_B L G$, woraus erhellt, dafs diese Systeme bei Temperaturerhöhung starken Änderungen in ihren Phasenverhältnissen unterworfen sind. Umgekehrt zieht sich bei Temperaturerniedrigung bis zum Quadrupelpunkt das Dreieck $EE'P$ zu einem Punkt zusammen, wodurch die Gebiete 3, 4, 5 zu Linien reduziert werden, während die drei Dreiecke für drei koexistierende Phasen einander berühren und zu einem Dreieck zusammentreten, wie in Fig. 72. G, H, F, E sind hier resp. die spezifischen Volumina und Zusammensetzungen der Phasen S_A, S_B, G, L im Quadrupelpunkte. Mittels derselben ist es erst möglich, die Umwandlung, welche im Quadrupelpunkte stattfindet, in ihrem Ganzen zu übersehen. Die p, t-Projektion, Fig. 64, läfst nur sehen, dafs man im Quadrupelpunkte durch Wärmezufuhr von der Kurve LF auf eine der Kurven EP, EO_A oder EO_B übergehen kann.

Fig 72.



In der Raumfigur läfst sich weiter sehen, wie dies von der Konzentration des Gemisches abhängig ist. Denn je nach deren Wert bewegt man sich in derselben auf der Cylinderfläche $MGHN$ in einem mehr zur Linken oder Rechten gelegenen p, t-Schnitt. Davon ist also abhängig, in welchem Punkte man die Linie $GFEH$ des Quadrupelpunktes überschreitet, und also auf welche Cylinderflächen man übergehen kann. Ist die Konzentration des Gemisches zwischen derjenigen der Punkte G und F gelegen, so kann man entweder auf die Cylinderfläche $QGHR$ oder auf GEO_A, also auf die monovarianten Systeme $S_A S_B L$ oder $S_A GL$ übergehen.

Liegt die Konzentration zwischen derjenigen der Punkte F und E, so kann man entweder auf $QGHR$ oder GEO_A oder FHO_B, also auf die Systeme $S_A S_B L$, $S_A GL$ oder $S_B GL$ übertreten.

Liegt endlich die Konzentration zwischen derjenigen der Punkte E und H, so kann man auf $QGHR$ oder FHO_B, also auf die Systeme $S_A S_B L$ oder $S_B GL$ übergehen.

Die Entscheidung ist nun mittels der Volumverhältnisse der Phasen im Quadrupelpunkte, die in Fig. 72 verzeichnet sind, zu treffen.

Das grofse Dreieck GFH giebt daselbst die Volumina an, bei denen ein System mit einem bestimmten x-Werte aus den Phasen $S_A(G)$, $S_B(H)$ und $G(F)$ bestehen kann. Da E die flüssige Phase darstellt, die im Quadrupelpunkte bei Wärmezufuhr auftritt, geht jeder Punkt des grofsen Dreiecks bei der Umwandlung in eines der drei kleineren Dreiecke über, wobei eines der drei folgenden Systeme auftreten kann:

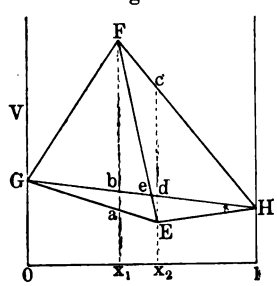
Dreieck	System
GFE	$S_A GL$
HFE	$S_B GL$
GHE	$S_A S_B L$.

Es zeigt sich daselbst, dafs für x-Werte zwischen 0 und x_1 das System $S_A GL$ auftritt, wenn die V-Werte enthalten sind im Dreieck GFa, und das System $S_A S_B L$, wenn die V-Werte enthalten sind in Gab, u. s. w. Deshalb:

x-Wert	V-Wert	Gebildetes System
$0 - x_1$	GFa	$S_A G L$
	Gab	$S_A S_B L$
$x_1 - x_2$	FcE	$S_B G L$
	FaE	$S_A G L$
	$abdE$	$S_A S_B L$
$x_2 - 1$	cEH	$S_B G L$
	EdH	$S_A S_B L$

Die Fig. 71 und 72 sind in der Voraussetzung dargestellt, die auch für die Raumfigur und Fig. 64 gilt, dafs die flüssige Phase E im Quadrupelpunkte ein gröfseres Volum hat als die Phasen $S_A + S_B$, woraus sie entstehen kann; es lag der Punkt E oberhalb der Linie GH in Fig. 72. In diesem Falle laufen die Cylinderfläche $QGHR$ oder die Tripelkurve EP nach rechts.

Fig. 73.

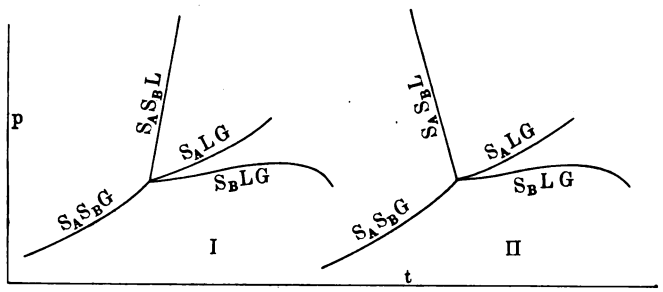


Der andere, weniger oft vorkommende Fall, dafs E ein kleineres Volum hat, bedingt (S. 142) eine Richtung nach links der genannten Fläche und Kurve. Dadurch geht man durch Wärmezufuhr im Quadrupelpunkt entweder vom System $S_A S_B L$ oder $S_A S_B G$ auf eines der Systeme $S_A L G$ oder $S_B L G$ über. Das x, V-Diagramm erhält daselbst die Gestalt der Fig. 73, wo E unterhalb der Linie GH liegt. Die x, V-Werte eines Gemisches unterhalb des Quadrupelpunktes liegen jetzt in einem der Dreiecke GFH oder GHE, um oberhalb des Punktes überzugehen in Punkte der Dreiecke GFE oder HFE. Die Bedingungen für die Art der Umwandlung aus der Lage des darstellenden Punktes des Systems sind daher in folgender Tabelle angegeben.

Die Symbole für die Umwandlung im Quadrupelpunkte lassen sich qualitativ leicht aus der p,t-Projektion der Raumfigur ableiten. Die beiden möglichen Kurvenlagen, die mit Fig. 72 und 73 übereinstimmen, sind Nr. I und II aus Fig. 74.

x-Wert	System unterhalb Quadrupelpunkt	V-Wert	System oberhalb Quadrupelpunkt
$0 - x_1$	$S_A S_B G$	$G F b$	$S_A G L$
	$S_A S_B L$	$G b a$	
$x_1 - x_2$	$S_A S_B G$	$F b e$	
	$S_A S_B L$	$a b e E$	
	$S_A S_B G$	$F c d E$	$S_B G L$
	$S_A S_B L$	$e d E$	
$x_2 - 1$	$S_A S_B G$	$c d H$	
	$S_A S_B L$	$d H E$	

Fig. 74.



Nun folgen aus der Verteilung der Kurven zur rechten und zur linken Seite des Quadrupelpunktes:

$$S_A S_B G \;\Big|\; \begin{matrix} S_A S_B L \\ S_A L G \\ S_B L G \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} S_A S_B G \\ S_A S_B L \end{matrix} \;\Big|\; \begin{matrix} S_A L G \\ S_B L G \end{matrix}$$

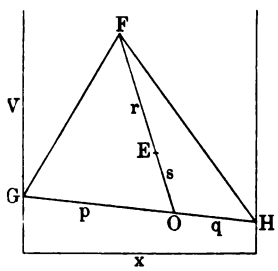
sofort die Umwandlungssymbole:

$$S_A + S_B + G \rightleftarrows L \ldots 1) \quad \text{und} \quad S_A + S_B \rightleftarrows L + G \ldots 2)$$

In quantitativer Hinsicht lassen sie sich nur aus den Fig. 72 und 73 bestimmen, denn die Phasen müssen in solchen Quantitäten genommen werden, dafs sowohl die gesamte Konzentration wie das gesamte Volum der Phasen zu beiden Seiten der Gleichung

einander gleich sind. Dies wird erreicht, wenn man auf irgend eine lineare Weise die darstellenden Punkte der vier Phasen in Verbindung setzt. Verlängern wir dazu z. B. in Fig. 75, die mit Fig. 72 übereinstimmt, die Linie FE bis zu ihrem Schnittpunkt O mit GH und bezeichnen die Stücke GO, OH, FE, EO mit p, q, r und s. Nehmen wir jetzt q Mol G und p Mol H, so werden sie $(p + q)$ Mol eines Gemisches geben, dessen Zusammensetzung und Volum durch O dargestellt werden.

Fig. 75.



Also:

$$p \text{ Mol } H + q \text{ Mol } G = (p + q) \text{ Mol } O.$$

Ebenso hat man:

$$s \text{ Mol } F + r \text{ Mol } O = (r + s) \text{ Mol } E$$

und aus beiden:

$$qr \text{ Mol } G + pr \text{ Mol } H + (p + q)s \text{ Mol } F = (p + q)(r + s) \text{ Mol } E,$$

also

$$qr\, S_A + pr\, S_B + (p + q)s\, G \rightleftarrows (p + q)(r + s)\, L \quad . . \quad 3)$$

In Fig. 73 kann man dieselbe Berechnung ausführen und hat dann nur s negativ zu rechnen; man bekommt also:

$$qr\, S_A + pr\, S_B \rightleftarrows (p + q)s\, G + (p + q)(r - s)\, L \quad . . \quad 4)$$

Die Werte von p, q, r, s sind alle vollkommen bestimmt durch die Koordinaten v, x der Punkte $GHFE$. Man kann also die Koeffizienten der Gleichungen (3) und (4) hierin ausdrücken. Es kommen jedoch ziemlich verwickelte Ausdrücke zum Vorschein, so dafs ich deren Ableitung unterlasse. Sind die Fig. 72 und 73 bekannt, so wird es daher einfacher sein, die Werte von p, q, r, s graphisch zu bestimmen und damit die Koeffizienten zu berechnen, welche die Quantitäten der sich in den Quadrupelpunkten umwandelnden Phasen angeben.

Am Schlusse dieser Generalübersicht der Raumfigur und ihrer Projektionen erübrigt es zu memorieren, dafs Guldberg bereits

in einer aus 1870 datierenden Abhandlung in nordischer Sprache zu einer räumlichen Darstellung der drei Flüssigkeitsflächen gelangt war. Er nannte dieselben: Verdampfungsfläche, Gefrierfläche und Sättigungsfläche, betrachtete deren $(p,x)_t$- und $(p,t)_x$-Schnitte, und besonders die drei Flüssigkeitskurven, die die Schnittlinien dieser Flächen repräsentieren. Es wäre nur sehr wenig in seinen Ausführungen zu ändern, um wesentliche Sätze der Phasenlehre darin wiederzufinden.

Merkwürdigerweise wurde dieser Abhandlung keine Aufmerksamkeit geschenkt, bis vor kurzem Abegg sie mit anderen als „Beiträge zur Molekulartheorie der Stoffe“ in Ostwalds Klassiker Nr. 141 aufs neue herausgab (S. 27 u. flg.).

§. 4. Die Komplexe aus festen und flüssigen Phasen, worin nur die beiden Komponenten als feste Phasen auftreten.

I. Die Gleichgewichte einer Komponente mit Flüssigkeit bei konstantem Druck.

1. Ihre Lage in der Raumfigur.

Nachdem wir also im vorigen eine generelle Übersicht über den Zusammenhang aller möglichen Phasenkomplexe der Systeme zweier Komponenten erlangt haben, wobei nur diese beiden als feste Phasen auftreten, wenden wir uns zur detaillierten Behandlung derjenigen Gleichgewichte, in denen eine oder beide dieser festen Phasen vorkommen.

Alles, was auf diesem Gebiete bekannt ist, beschränkt sich fast ausschliefslich auf die Erstarrungs- und Schmelzerscheinungen binärer Gemische, und diese sind wieder fast ohne Ausnahme nur bei atmosphärischem Druck studiert.

Um dieselben kennen zu lernen, hat man also entweder durch die Raumfigur eine Horizontalebene, oder durch die p, t-Projektion, Fig. 64, eine Horizontallinie zu legen, auf einer Höhe gleich 1 Atm. Letztere zeigt uns die Gebiete, die successiv durchwandert werden, und die Art der Umwandlungen, welche sich bei konstanter Temperatur vollziehen, wenn man eine Tripelkurve überschreitet (siehe §. 3, V, 4.); der Horizontalschnitt der

Raumfigur dagegen kann uns auch über die quantitativen Verhältnisse belehren.

Da die Figuren ganz allgemein sind, kann der Schnitt für $p = 1$ Atm. durch sehr verschiedene Gebiete gehen, wobei hauptsächlich die Höhe der Punkte F, O_A, O_B in Fig. 64 von Bedeutung ist. Man sieht dies sofort an den Horizontallinien 1, 2, 3, die in Fig. 64 gezogen sind.

Ist die Flüchtigkeit beider Komponenten sehr grofs, so kann der Schnitt für $p = 1$ Atm. eine Lage wie 1 haben, und man durchläuft nur Gebiete, wo die festen Phasen verdampfen; bei der Lage 2 tritt sowohl Verdampfung wie Schmelzung auf, bei 3 nur Schmelzung.

Da bei den bisherigen Untersuchungen der betreffenden Erscheinungen meistens der Dampf nicht berücksichtigt wurde, werden wir die eingehende Besprechung seines Einflusses hier unterlassen [1]) und nur die Schmelz- und Erstarrungserscheinungen ohne Dampfanwesenheit betrachten. Dies kann hier um so mehr geschehen, weil diejenigen Systeme, worin nur die beiden Komponenten als feste Phasen auftreten, meistens sehr wenig flüchtig sind, so dafs die Linie für $p = 1$ Atm. die Lage 3 hat.

2. Graduelle Erstarrung, wenn sich die eine Komponente fest ausscheidet.

Legen wir nun auf einer derartigen Höhe eine Horizontalebene durch die Raumfigur, so bekommen wir die Fig. 76 als t, x-Schnitt. Hierin sind C und D die Schmelzpunkte [2]) von S_A und S_B bei $p = 1$ Atm., CE giebt die Temperaturen und Konzentrationen der Reihe Lösungen, welche neben S_A koexistieren können, mit zunehmendem Gehalt an B, DE ebenso die mit S_B koexistierenden Lösungen, deren Gehalt an A zunimmt. Die hier gezeichnete Gestalt dieser Kurven ist die geläufigste; auf

[1]) Später kommen wir auf diese Fragen zurück, wo auch mögliche Verbindungen der zwei Komponenten in Betracht gezogen sind. — [2]) Hier und in der Folge nehmen wir für A stets die Komponente mit dem niedrigsten Schmelzpunkt, weil dieselbe meistens auch die flüchtigste ist. Dadurch bleibt dieselbe Anordnung beibehalten, welche auch in der Raumfigur vorausgesetzt wurde.

mögliche Änderungen kommen wir §. 4, V. zurück. H und I sind die Siedepunkte von flüssigem A und B und HI die Siedekurven. Da wir diese bereits früher besprochen haben, so werden wir für Betrachtungen über die Zustände, die bei Abkühlung durchlaufen werden, immer unterhalb derselben anfangen, also im Gebiete $CHIDEC$ der flüssigen Phasen L.

Wir wählen zuerst eine flüssige Phase einer Konzentration x_1 kleiner als diejenige x des Punktes E. Bei Abkühlung von a bis zu b bleibt sie flüssig. Bei b ist die Temperatur erreicht,

Fig. 76.

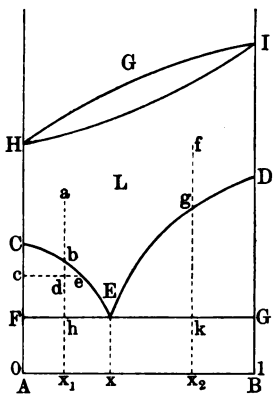
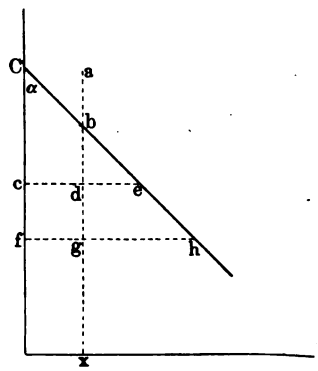


Fig. 77.



bei welcher sie mit festem A koexistieren könnte; die kleinstmögliche Temperaturerniedrigung kann jetzt die feste Phase A auftreten lassen, und dadurch verschiebt sich der darstellende Punkt der flüssigen Phase successiv von b bis zu E. Dies kann nur stattfinden, wenn sich fortwährend S_A abscheidet. Die relativen Mengen des Phasenkomplexes $S_A + L$ können einfach gefunden werden, indem man die Linie $a\,b\,x_1$ innerhalb des Gebietes FCE der Phasen $S_A + L$ verfolgt. Nimmt man z. B. den Punkt d und legt dadurch die Horizontallinie $c\,d\,e$, so stellt c die feste Phase S_A und e die flüssige Phase L_e dar, welche zusammen den Komplex d bilden. Daher besteht dasselbe aus:

$$\frac{de}{ce}\ \text{Mol}\ S_A + \frac{cd}{ce}\ \text{Mol}\ L_e.$$

Ist der Komplex abgekühlt, bis die Lösung in E angekommen ist, so besteht er aus

$$\frac{hE}{FE} \text{ Mol } S_A + \frac{Fh}{FE} \text{ Mol } L_E$$

oder

$$\frac{x - x_1}{x} \text{ Mol } S_A + \frac{x_1}{x} \text{ Mol } L_E \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Es ist nützlich, sich zu vergegenwärtigen, wie es sich mit den Mengen ausgeschiedener fester Substanz bei gleicher Temperaturerniedrigung verhält. Dazu betrachten wir den einfachsten Fall, daſs die Kurve CE eine Gerade ist (Fig. 77), die einen Winkel α mit der Achse macht. Sei $bd = dg = 1^0$, dann ist $de = tg\,\alpha$, $gh = 2\,tg\,\alpha$. Die abgeschiedenen Mengen fester Substanz pro 1^0 und 2^0 Abkühlung einer Flüssigkeit der Konzentration x sind also:

$$\frac{ed}{ce} = \frac{tg\,\alpha}{tg\,\alpha + x} \quad \text{und} \quad \frac{gh}{fh} = \frac{2\,tg\,\alpha}{2\,tg\,\alpha + x},$$

und für n^0:

$$\frac{n\,tg\,\alpha}{n\,tg\,\alpha + x}.$$

Man sieht daraus, daſs für jede Lösung die pro Grad abgeschiedene Menge bei fortschreitender Abkühlung stets kleiner wird, also gerade im Anfang am gröſsten ist.

Weiter ist die anfängliche Menge desto gröſser, je kleiner x ist, also je mehr die Lösung sich der reinen Substanz A nähert. Dagegen ist dann die Abnahme der abgeschiedenen Menge bei weiterer Abkühlung stärker als bei gröſseren x-Werten. Ist, wie meistens, die Kurve konkav gegen die x-Achse, so wird α bei fortschreitender Abkühlung stets kleiner, was eine neue Ursache für die Abnahme der pro Grad abgeschiedenen Menge fester Substanz ist. Nur bei stark konvexen Kurven konnte das Umgekehrte stattfinden.

In ganz ähnlicher Weise kann die Abscheidung von festem B aus allen flüssigen Phasen, deren Konzentration x_2 zwischen x und 1 gelegen ist, verfolgt werden. Alle teilweise erstarrten Komplexe $S_B + L$ befinden sich innerhalb des Gebietes DEG, und ihre Mengenverhältnisse sind wieder durch die Lage des

darstellenden Punktes auf einer Vertikale fx_2 unmittelbar gegeben, ebenso wie die bei einer bekannten Temperaturerniedrigung abgeschiedene Menge der festen Phase S_B.

Der Komplex von der Gesamtkonzentration x_2 besteht also, wenn die Lösung bis zu E fortgeschritten ist, aus:

$$\frac{Ek}{EG} \text{ Mol } S_B + \frac{kG}{EG} \text{ Mol } L_E$$

oder

$$\frac{x_2 - x}{1 - x} \text{ Mol } S_B + \frac{1 - x_2}{1 - x} \text{ Mol } L_E \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

II. Gleichgewichte zweier fester Komponenten mit oder ohne Flüssigkeit.

1. Die totale Erstarrung im eutektischen Punkte.

Bei der graduellen Erstarrung unter Abscheidung von festem A oder B sind wir schliefslich zur gemeinsamen Lösung E angelangt bei der Temperatur, die durch diesen Punkt angegeben wird. Da die Lösung E sowohl neben S_A als neben S_B bestehen kann, mufs sie auch mit beiden festen Phasen koexistieren können, und bei dieser einzigen Temperatur konnte man also S_A, S_B und L_E in beliebigen Mengen ohne jegliche Änderung zu einander fügen.

Wir haben hier ein nonvariantes Gebilde. Wohl sind dazu im allgemeinen in binären Systemen vier Phasen nötig, doch haben wir bei den jetzigen Betrachtungen den Druck festgelegt, und deshalb reduziert sich die nötige Zahl der Phasen auf drei. Aus derselben Ursache waren die Gleichgewichte aus S_A oder S_B mit Lösung monovariant und bei konstanter Temperatur sogar nonvariant.

Die drei bei der Temperatur der Linie FEG koexistierenden Phasen S_A, L_E, S_B können nun bei weitergehender Abkühlung nicht bestehen bleiben, sondern müssen sich in einen neuen monovarianten, also zweiphasigen Komplex umwandeln. Nach der Ableitung der Raumfigur ist dies der Komplex $S_A + S_B$, so dafs bei Abkühlung unter die Temperatur des Punktes E die folgende Umwandlung (siehe S. 144) stattfindet:

$$L_E \longrightarrow S_A + S_B.$$

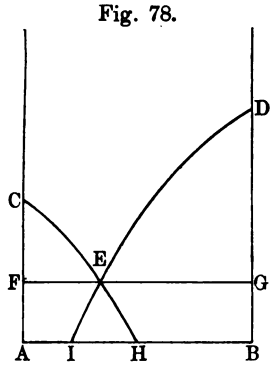
Es ist jedoch sehr nützlich, dies noch aus anderen einfachen Gesichtspunkten verständlich zu machen, nämlich indem man die Erscheinungen der Übersättigung zu Hilfe zieht.

Wir haben bei der Beschreibung der graduellen Erstarrung vorausgesetzt, dafs eine Lösung anfing, S_A oder S_B abzuscheiden, gerade wenn ihre darstellende Linie ax_1 oder fx_2 (Fig. 76) die Kurven CE oder DE traf. Bei allen höheren Temperaturen konnte eine Lösung keine feste Substanz abscheiden, war also in Bezug auf S_A oder S_B ungesättigt. Das Gebiet $CHIDEC$ kann also auch das Gebiet der ungesättigten Lösungen genannt werden.

Findet jedoch die Ausscheidung nicht statt, so würde z. B. der Punkt d immer noch eine Lösung darstellen, aber bis zu Temperatur unterkühlt, wo sie in normalem Gleichgewicht zu einem Komplex der festen Phase S_A und der Lösung e zerfallen sein sollte. Deshalb kann Punkt d und ebenso alle Punkte im Gebiete CEF auch übersättigte Lösungen in Bezug auf S_A darstellen; ebenso DEG übersättigte Lösungen in Bezug auf S_B.

Beide Gebiete können sich aber noch weiter nach unten ausdehnen (Fig. 78), wenn man die beiden Kurven CE und DE sich über ihren Schnittpunkt fortsetzen läfst. Ersteres Gebiet würde sich dann ausdehnen über ACH, letzteres über BDI. Nun folgt daraus aber, dafs bei Abkühlung eines Komplexes $S_A + L$ unterhalb FE die Lösung, die bei jeder Temperatur dazu gehört, wegen der Lage der Kurve EH sich im Gebiete befindet, wo die Lösungen an S_B übersättigt sind. Ebenso wären alle Lösungen, die zu Komplexen mit S_B gehörten, unterhalb EG auf EI gelegen und also übersättigt an S_A. IEH ist dann das Gebiet der gegenseitigen Übersättigung. Tritt nun der normale Gleichgewichtszustand ein durch Ausscheidung von S_B oder S_A, so ist keine der Lösungskurven unterhalb E zu verfolgen

Fig. 78.



sondern es findet in diesem Punkte die Umwandlung der Lösung E zu $S_A + S_B$ statt nach der Gleichung:

$$1 \text{ Mol } L_E = \frac{EG}{FG} \text{ Mol } S_A + \frac{FE}{FG} \text{ Mol } S_B$$

oder

$$1 \text{ Mol } L_E = (1 - x) \text{ Mol } S_A + x \text{ Mol } S_B.$$

Diese Erstarrung findet nun in allen möglichen Gemischen statt, denn diese alle enthalten, wenn die Abkühlung bis zu der Temperatur FEG fortgeschritten ist, als flüssige Phase E. Deshalb wird die Erstarrung eines jeden Gemisches bei dieser Temperatur vollständig werden. Daher vollzieht sich für das Gemisch x_1 die Erstarrung von b bis h, für x_2 von g bis k. Das Erstarrungsintervall wird also von beiden Seiten kleiner, um in E Null zu werden. Die Lösung x erstarrt vollständig (wenn keine Verzögerung auftritt in der Erscheinung von S_A und S_B) bei der Temperatur dieses Punktes. Die graduelle Erstarrung aller Mischungen bis auf eine wurde zuerst von Rudberg[1]) an Metallgemischen beobachtet. Guthrie[2]) lenkte die Aufmerksamkeit auf die grofse Allgemeinheit[3]) dieses Erstarrungstypus in binären Gemischen und nannte die niedrigst und bei konstanter Temperatur erstarrende Mischung die „eutektische". Diesen Namen werden wir fortan beibehalten und reden also von der eutektischen Mischung, der eutektischen Temperatur, und vom eutektischen Punkt E, der die betreffenden Werte von x und t darstellt.

2. Das Eutektikum als Konglomerat und als Strukturbestandteil.

Wegen der Erstarrung bei konstanter Temperatur wurde die eutektische Mischung, sowohl im flüssigen als im festen Zustande, lange für eine einheitliche chemische Verbindung gehalten. Wir werden in § 4, IV. sehen, wie dieser Irrtum auf experimentellem Wege beseitigt wurde; während in § 6 sich herausstellen wird, dafs der Erstarrungspunkt einer Verbindung wohl

[1]) Poggend. Annal. 18, 240 (1830). — [2]) Phil. Mag. [5] 17, 462 (1884). — [3]) Faktisch war bereits Guldberg in 1870 (siehe S. 154) zu dieser Einsicht gekommen, was jedoch unbekannt blieb.

eine Maximum-, aber niemals eine Minimumtemperatur sein kann in der Reihe der Erstarrungstemperaturen für die Mischungen seiner Bestandteile.

In Wirklichkeit erstarrt die eutektische Flüssigkeit zu einem „Konglomerat“ von x Mol B und $(1 - x)$ Mol A. Wir wählen absichtlich diesen Namen, um damit ein mechanisches Gemenge zweier fester Phasen anzudeuten, worin, wie innig es auch sein mag, die Krystalle beider nebeneinander liegen, und um jeder Verwechslung mit homogenen Mischkrystallen vorzubeugen.

In Wirklichkeit ist jedoch wegen der Gleichheit der Zusammensetzung in jedem Punkte und wegen der Gleichzeitigkeit der Krystallisation beider Bestandteile die Durchmischung der beiden Phasen im eutektischen Konglomerat eine so innige, dafs vielmals das erstarrte „Eutektikum“ mit bloſsem Auge oder sogar bei schwacher Vergröſserung wie eine einheitliche Masse aussieht[1]) und nur bei stärkerer Vergröſserung sich als eine Ansammlung meistens sehr regelmäſsig angeordneter Krystalle der zwei Bestandteile entpuppt.

Enthält die erstarrende Mischung mehr A oder B als die eutektische Mischung, so hat sich der überschüssige Anteil derselben zuvor im festen Zustande ausgeschieden. Zwischen diesen Krystallen wird dann bei der eutektischen Temperatur die eutektische Mischung fest. Wegen ihrer scheinbaren Einheitlichkeit ist sie gewöhnlich bei genauer Betrachtung der erstarrten Masse deutlich zwischen den Krystallen der einen oder anderen Komponente als besonderer Gefügebestandteil zu erkennen. In umfangreichem Maſse sind dafür in den letzten Jahren Belege gesammelt bei der mikroskopischen Untersuchung polierter Flächen erstarrter Legierungen. In der „Metallographie“, welche sich zum Ziel gesetzt hat, die Eigenschaften der Legierungen aus der Kenntnis der Gefügebestandteile zu ermitteln, wird deshalb das Eutektikum als ein Strukturelement gerechnet. Daneben sind also festes A oder B die beiden anderen Strukturelemente.

---

[1]) Es sei denn, dafs die beiden Phasen durch Farbe oder andere Umstände sich stark unterscheiden.

Fig. 79.

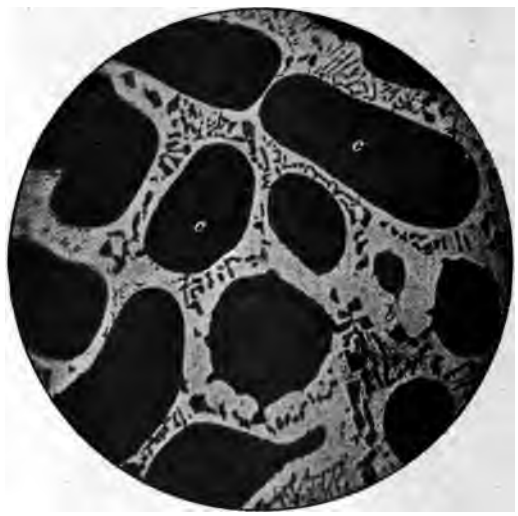
Cu 15 Proz., Ag 85 Proz. auf Purpurfarbe angelassen. Vergrößerung 600. a) Nahezu reines Ag in Form rundlicher Krystalliten. b) Eutektikum von Silber- (weiße) und Kupfer- (schwarze) Krystalliten.

Fig. 80.

Cu 28 Proz., Ag 72 Proz. auf Purpurfarbe angelassen. Vergrößerung 1000. Nur eutektisches Konglomerat.

Zur Verdeutlichung seien hier die Gefügebestandteile dreier Legierungen von Ag + Cu vorgeführt, wo der eutektische Punkt bei 778° und 28 Proz. Cu liegt. Daher giebt Fig. 79[1]) (a. v. S.), mit weniger als 28 Proz. Cu, als Gefügebestandteile Silber und das Eutektikum, Fig. 81 mit mehr als 28 Proz. Cu Kupfer und Eutektikum zu erkennen; während Fig. 80 (a. v. S.) nur aus dem Eutektikum besteht, worin durch die genügend starke Vergrößerung, unter Mithülfe von Anlassen, die beiden Bestandteile

Fig. 81.



Cu 65 Proz., Ag 35 Proz. auf Purpurfarbe angelassen. Vergrößerung 600.
b) Eutektikum von Silber- (weiſse) und Kupfer- (schwarze) Krystalliten.
c) Kupferausscheidungen.

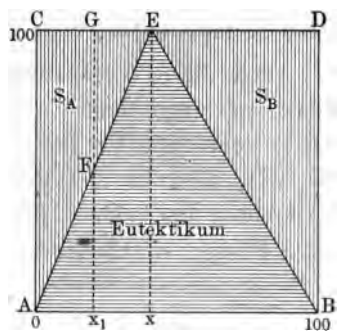
des Eutektikums deutlich sichtbar sind. Es ist daher in der Metallographie gebräuchlich, eine besondere graphische Darstellung der Strukturzusammensetzung als Funktion der Totalzusammensetzung der Legierung zu geben. Fig. 82 würde das Resultat geben für eine Legierung, deren Erstarrung durch Fig. 76 dargestellt wird, wo $x = 40$ Proz.

[1]) Die Figuren sind von Osmond entlehnt: „The Metallographist", Vol. I, p. 17 (1898) [Boston].

In dieser Mischung besteht die erstarrte Masse aus 100 Proz. Eutektikum. Da für eine Mischung mit x_1 Proz. das Eutektikum $\frac{x_1}{x}$ Proz. beträgt [Gleichung (1), Seite 158], so wird dieser Betrag durch Fx_1 ausgedrückt; FG ist dann der Gehalt an festem A. Die Mengen des Eutektikums und der Komponenten werden also gemessen durch die Teile der Ordinaten, welche innerhalb der Dreiecke AEB, ACE und BED fallen. Diese Mengen werden nur dann der Wirklichkeit entsprechen, wenn bei der eutektischen Temperatur keine Verzögerung in der Ausscheidung von S_A oder S_B stattgefunden hat.

Die Erstarrung des Eutektikums findet bei konstanter Temperatur statt. Die dabei freiwerdende Wärme wird also seiner Menge proportional sein, und kann daher ebenso für jedes Gemisch in Fig. 82 abgelesen werden, wenn man als Ordinate die Schmelzwärme des Eutektikums nimmt. Dieselbe nimmt daher von der Mischung x nach beiden Seiten bis Null ab, wenn man den Gehalt an A oder B stetig vermehrt. Die Wärme dagegen, welche während der graduellen Erstarrung zwischen einem Punkte der Lösungskurven und der eutektischen Temperatur frei wird, ist in seinem Gange (wie aus der Darlegung Seite 158 erhellt) von der Gestalt der Lösungskurve abhängig.

Fig. 82.



3. Die erstarrten Gemische unterhalb der eutektischen Temperatur.

Bis jetzt betrachteten wir in den erstarrten Mischungen nur die Quantitäten der freien Komponenten A oder B und des Eutektikums. In Fig. 76 kommt das darauf hinaus, als ob wir die Lage des darstellenden Punktes auf die Achsen FA und Ex, oder GB und Ex bezogen, wo Ex dann die Achse des Eutektikums ist. So besteht dann die Mischung der Konzentration x_1

sofort nach der Erstarrung aus

$$\frac{x - x_1}{x} \text{ Mol } S_A \quad \text{und} \quad \frac{x_1}{x} \text{ Mol Eutektikum}$$

und man sieht, dafs dieses Verhältnis bei weiterer Abkühlung genau dasselbe bleibt.

Man kann aber auch absehen von den Strukturbestandteilen und die Zusammensetzung der erstarrten Masse in A und B angeben. Dazu hat man nur die Zusammensetzung des Eutektikums aus:

$$(1 - x) \text{ Mol } A \quad \text{und} \quad x \text{ Mol } B$$

zu substituieren und bekommt für die Mischung x_1

$$(1 - x_1) \text{ Mol } A \quad \text{und} \quad x_1 \text{ Mol } B.$$

Dasselbe Resultat bekommt man, wenn man die Lage des Punktes h auf die beiden Achsen FA und GB bezieht. Daraus ergiebt sich also der wirkliche Gehalt der Masse an den beiden festen Komponenten, unabhängig von ihrer Gruppierung.

Auch dieses Verhältnis bleibt bei weiterer Abkühlung dasselbe, so lange keinerlei neue Zustandsänderungen auftreten. Solche konnten entweder bestehen in einer Umwandlung von S_A oder S_B, oder in der Bildung von Mischkrystallen oder einer Verbindung aus beiden. Über derartige, in Konglomeraten zweier fester Phasen stattfindende Umwandlungen, siehe später § 5.

4. Die Schmelzung der Mischungen.

Die Verhältnisse bei der Erhitzung einer bestimmten Mischung zweier Komponenten lassen sich nun leicht verstehen.

Ebenso wie das eutektische Gemisch bei Abkühlung als Ganzes erstarrt, wird ein Gemisch der beiden festen Phasen in diesem Verhältnis, ebenso wie ein einheitlicher Körper, durch Wärmezufuhr sich verflüssigen können. War das Gemisch bereits einmal geschmolzen gewesen, und danach erstarrt, so befindet sich das Eutektikum darin bereits in inniger Mischung präformiert, und es ist zu erwarten, dafs die Schmelzung der ganzen Mischung genau bei der eutektischen Temperatur stattfinden wird, und diese Temperatur sich bis zum Ende der Schmelzung ebenso wie

der Schmelzpunkt eines einheitlichen Körpers konstant erhalten wird. Werden aber die beiden Komponenten im festen Zustande gemischt, dann wird es von der Weise der Durchmischung und der Verteilung der festen Substanzen abhängen, ob die Zusammenschmelzung vollständig und genau bei der genannten Temperatur stattfindet. Die Möglichkeit einer Überhitzung ist hier nicht ausgeschlossen, weil jede Substanz für sich sehr wohl eine höhere Temperatur verträgt und nur in Berührung mit der zweiten zusammenschmelzen kann.

Dafs blofse Berührung genügt, ist mehrmals an Metallgemischen beobachtet, so von Spring[1]) und Hallock[2]).

Bei diesem Prozefs wird Wärme gebunden. Daher wird, wenn die Verflüssigung rasch genug stattfindet, das feste Gemisch, wenn es bei höherer Temperatur zusammengebracht wird, von selbst auf die eutektische Temperatur zurücksinken.

Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung eutektischer Gemische zur Hervorrufung niedriger Temperaturen. Natürlich sind nur solche für Kältemischungen brauchbar, deren eutektische Temperatur niedriger liegt, als die der Umgebung. Fast ausschliefslich sind dafür Gemische aus einem Salze und Eis (oder wegen der Feinheit besser Schnee) in Anwendung gekommen.

Findet ihr Zusammenschmelzen rasch genug statt, so sind sie sogar zu Bädern konstanter Temperatur zu gebrauchen, und denselben Dienst könnten also auch andere eutektische Gemische für höhere Temperaturen leisten.

Man braucht natürlich sich nicht ängstlich an das Mischungsverhältnis des Eutektikums zu halten, da theoretisch sogar jede andere Mischung auch bei der eutektischen Temperatur zu schmelzen anfangen mufs. Doch wird beim Zusammenbringen in sehr abweichendem Verhältnis die Wahrscheinlichkeit grofs, dafs man entweder die eutektische Temperatur praktisch nicht erreicht oder nur kurz beibehält.

Für die zusammengeschmolzenen und nachher erstarrten

---

[1]) Berl. Ber. 15, 595 (1882). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 378 (1888).

Mischungen steht es dagegen fest, dafs sie alle bei dieser Temperatur zu schmelzen anfangen müssen, und diese wird so lange währen, bis das Eutektikum verflüssigt ist. Bei steigender Temperatur wird sich dann der überschüssige feste Bestandteil mehr und mehr darin auflösen, bis er eben bei derjenigen Temperatur verschwindet, die dem betreffenden Punkte der Löslichkeitskurve korrespondiert.

III. Methoden zur Bestimmung der Erstarrungskurven, des eutektischen Punktes und der Natur der festen Phasen.

Die Ausdehnung, welche die Untersuchungen über die Erstarrungserscheinungen binärer Systeme erlangt haben, hat wegen der grofsen Verschiedenheit ihrer Eigenschaften, speciell in den letzten Jahren, zu einer grofsen Zahl von Methoden geführt, welche jede ihr specielles Gebiet von Benutzbarkeit haben. Wir wollen dieselben hier im kurzen anführen.

1. Thermische Methode.

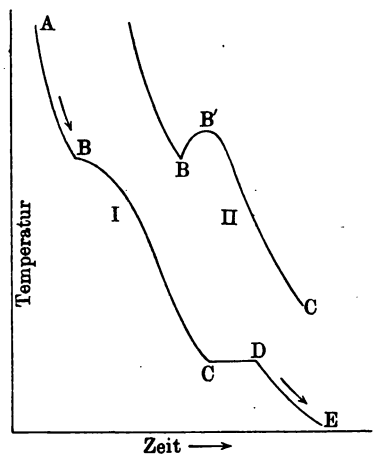
a) Abkühlungsversuche. Eines der einfachsten Mittel, um die Art der Erstarrung zu ermitteln, ist die genaue Beobachtung der Temperaturen der anfänglichen und der totalen Erstarrung an einer Reihe Gemischen von fortschreitender Konzentration. Findet die Erstarrung nach dem Schema der Fig. 76 statt, so mufs man auf diese Weise Punkte der Kurven CE und ED für den Anfang und Punkte der horizontalen Linie FEG für das Ende der Erstarrung finden.

Man hat dazu an einem eingesteckten Thermometer nur zuerst das Moment der Erscheinung der ersten Krystalle im flüssigen Gemisch zu beobachten, und nachher die Temperatur der totalen Erstarrung abzulesen, welche meistens bei nicht zu kleiner Menge Substanz deutlich einige Zeit konstant bleibt. Die Genauigkeit der Methode wird sehr gesteigert, wenn man das Rohr mit Substanz und Thermometer von einem zweiten leeren Rohr umgiebt und dieses erst in das Bad bringt, worin die Abkühlung stattfindet. Je nach der Lage der beiden Erstarrungstemperaturen kann

dafür die Luft gewählt werden oder ein Bad von höherer oder niedrigerer Temperatur. Liegen beide Temperaturen zu sehr auseinander, so ist es besser, jede durch einen besonderen Versuch zu bestimmen.

Insbesondere gilt das für die obere Temperatur der anfänglichen Erstarrung, weil diese bei zu rascher Abkühlung leicht zu niedrig gefunden wird, auch wenn man durch Impfen mit einer kleinen Menge fester Substanz der Übersättigung vorbeugt. Man hat nur zu bedenken, dafs nach dem Erstarrungsschema Fig. 76 die Erstarrung ganz graduell stattfindet, so dafs, wenn keinerlei Übersättigung stattfindet, die Temperatur auch beim Überschreiten der Erstarrungskurve keinen Stillstand zeigen wird. Der einzige Unterschied ist dann, dafs vom Anfang der Erstarrung an die Temperatur der Substanz weniger rasch sinken wird als zuvor, weil aufser der spezifischen Wärme auch die Erstarrungswärme abgeführt werden mufs [1]).

Fig. 83.



Es empfiehlt sich sehr — speciell für die Bestimmung der ersten Erstarrungstemperatur —, den Gang der Abkühlung graphisch durch eine Abkühlungskurve darzustellen. Eine derartige Kurve [2]) findet sich in Fig. 83, I. Sie gilt für ein Gemisch von 81 Teilen Bi und 19 Teilen Pb. AB ist die Abkühlungskurve des flüssigen Gemisches; daran schliefst sich mit einem Knick die Kurve BC

[1]) E. Wiedemann, Ann. Phys. Chem. 20, 228 (1883), ist einer der ersten, der auf diese Weise die zwei Erstarrungspunkte bei Legierungen von Pb + Sn oder Pb + Bi bestimmt hat. Schaffgotsch hatte die Methode bereits früher auf Salzgemische angewandt, Pogg. Ann. 102, 295 (1857) — [2]) Sie ist der Abhandlung Charpys: „Sur les alliages blancs dits antifriction" entnommen, welche sich im Sammelwerke: „Contribution à l'étude des alliages" befindet, herausgegeben durch die Société d'Encour. pour l'Ind. Nat. Paris 1901. Chamerot et Renouard.

für die graduelle Erstarrung unter Ausscheidung von festem Bi, weiter die horizontale Strecke CD für die Erstarrung des Eutektikums und zuletzt die Kurve DE für die Abkühlung der erstarrten Legierung.

Was die horizontale Strecke CD betrifft, so wird diese nach dem Seite 165 Gesagten bei der Mischung x am deutlichsten hervortreten und durch Änderung der Zusammensetzung in beiderlei Richtung bis Null abnehmen. Es wird daher nur dann gelingen, in den Gemischen mit sehr wenig A oder B die eutektische Temperatur durch eine kleine horizontale Strecke der Abkühlungskurve aufzufinden, wenn die entwickelte Wärme nicht zu klein ist.

Der Anfangspunkt der Erstarrung ist nur aus dem Richtungsunterschied in B zu bestimmen; daher müssen wir die Bedingungen verfolgen, für die ein solcher Knick am deutlichsten hervortritt.

Zuerst mufs die Temperatur des Abkühlungsbades für die ganze Dauer des Versuches konstant gehalten werden. Dann mufs diese Temperatur geeignet gewählt werden, damit die Abkühlung weder zu rasch noch zu langsam geht. Hierfür ist kein bestimmtes Mafs anzugeben, weil die Geschwindigkeit der Abkühlung aufserdem von der Quantität der Substanz, dem Verlauf und der Geschwindigkeit ihrer Krystallisation, der dabei entwickelten Wärme und dem Wärmeleitungs- und Ausstrahlungsvermögen der Mischung und des umgebenden Luftmantels abhängig ist.

Im allgemeinen müssen die günstigsten Bedingungen ausprobiert werden. Jedoch ist es nützlich zu betrachten, wie die Wirkung der meist bekannten Faktoren ist.

In erster Linie betrachten wir dazu die Krystallisationswärme. Bei einem Gemisch mit kleinem Gehalt x der zweiten Komponente ist dann — nach S. 158 — die pro Grad sich abscheidende Menge der festen Substanz A sehr grofs, zumal am Anfang der Erstarrung. Deshalb ist die abzuführende Krystallisationswärme auch sehr grofs, die Temperatur wird daher nur sehr langsam sich erniedrigen, und um so langsamer, je gröfser das

Verhältnis zwischen der Krystallisations- und der spezifischen Wärme der Lösung ist. Es ist daher denkbar — wie bei verdünnten wässerigen Lösungen, wenn daraus Eis ausfriert —, dafs die Abkühlungskurve BC im Anfang nur sehr schwach absteigend ist, also im ersten Augenblicke fast horizontal. Wäre die Krystallisationswärme klein, so könnte man dies durch Vermehrung der Quantität der Substanz einigermafsen kompensieren.

Untersucht man Lösungen mit zunehmendem Gehalt x der beigemischten Substanz, so wird nach S. 158 die am Anfang auskrystallisierende Menge kleiner, die Abnahme der Krystallisation bei sinkender Temperatur aber auch kleiner, so dafs die Abkühlungskurve für gröfsere x-Werte im Anfang stärker und später weniger konkav zur Zeitachse wird als bei kleinen x-Werten. Da weiter die Abkühlungsgeschwindigkeit mit der Annäherung der Temperatur der Substanz an diejenige des Bades stets abnimmt, müssen schliefslich alle Kurven konvex zur Zeitachse werden, wie auch die Kurve BC zeigt.

Bei grofsen Werten für x, also bei niedrigen Temperaturen, wird meistens die Änderung von x mit der Temperatur, deshalb die auskrystallisierende Menge Substanz pro Grad, sogar zu Anfang so klein, dafs kein deutlicher Knick in der Abkühlungskurve hervortreten kann. Die Methode wird dann unbrauchbar.

Die genaue Lage der Kurve ist weiter noch abhängig von der Lage der Erstarrungskurve CE, Fig. 76, welche die Quantitäten von festem A bedingt, die sich bei jeder Temperatur ausscheiden können, von der Änderung der Krystallisationswärme der Kurve entlang, und von der gröfseren oder geringeren Leichtigkeit des Wärmeaustausches mit dem Bade.

So würden die Verhältnisse liegen, wenn in jedem Augenblicke die auskrystallisierte Menge mit der Temperatur der teilweise erstarrten Mischung genau stimmte, also bei unendlich grofser Krystallisationsgeschwindigkeit.

b) Krystallisationsgeschwindigkeit. In Wirklichkeit ist diese aber bei verschiedenen Stoffen sehr verschieden und bisweilen sehr klein. Dadurch enthält eine erstarrende Lösung, welche bis zur Temperatur t abgekühlt ist, immer mehr von der

erstarrenden Substanz, als dieser Temperatur entspricht. Sei t_0 die höher liegende Temperatur, wofür der bei t herrschende Sättigungsgrad gilt, dann ist die Lösung also um $t_0 - t$ Grad überkaltet.

Nun haben Nernst und Abegg[1]) den Satz aufgestellt, daſs die Krystallisationsgeschwindigkeit (KG) einer bestimmten Mischung proportional sei der Gesamtoberfläche der bereits vorhandenen festen Substanz und dem Betrag der Überkaltung.

Also:

$$KG = CO\,(t_0 - t).$$

Hierin ist C dann die Geschwindigkeitskonstante, welche noch abhängig ist von der Temperatur, der Konzentration der Lösung, dem Drucke u. s. w.

Es ist sehr entfernt davon, daſs wir heute bereits eine gute Übersicht über den Einfluſs aller dieser Faktoren haben würden. Nur einige wenige Versuche liegen vor. So haben Moore[2]) und später Bogojawlensky[3]) versucht, die KG in überkalteten Lösungen nach dem Prinzip von Gernez zu bestimmen, welcher die Erstarrung überschmolzener einheitlicher Stoffe (erstes Heft, S. 75 und 78) durch den Fortschritt der Krystallisation in einem U-Rohr maſs, worin bei nicht zu groſser Weite die Krystallisationsfläche eine Ebene bleibt. In obiger Formel wird dann O = konstant.

Als allgemeines Resultat fanden sie, daſs die KG einer Substanz durch Hinzufügen einer zweiten erniedrigt wird, wobei die ersten Mengen des Zusatzes den gröſsten Einfluſs haben. Die Konstante C nimmt also mit zunehmenden x-Werten zuerst stark, später langsamer ab. Pickardt[4]) hat später gefunden, daſs bei Benzophenon und Benzoesäureanhydrid die Erniedrigung bei einer groſsen Anzahl Fremdstoffen durch die Formel $k\sqrt{x}$ dargestellt werden kann, wo der Koeffizient k von der Versuchssubstanz abhängt und x die Molekularkonzentration des Fremdstoffes ist. Wiewohl bei vielen indifferenten Fremdstoffen diese Formel sich

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 682 (1894). — [2]) Ibid. 12, 545, 559 (1893). — [3]) Ibid. 27, 585 (1893). — [4]) Ibid. 42, 17 (1902).

richtig erwies, machten andere eine Ausnahme. Auch Bogojawlensky fand bereits — wie zu erwarten —, dafs die Natur der Beimischung eine grofse Rolle spielen kann. Bei seinen Versuchen erwies sich für nicht zu grofse Werte der Überkaltung die KG als eine lineare Funktion derselben, stimmte also mit obiger Formel.

Doch ist diese Übereinstimmung nur eine scheinbare. Denn die Erstarrung verläuft in Wirklichkeit sehr kompliziert. Vom ersten Augenblicke der Krystallisation an wird die Lösung verdünnter an der sich ausscheidenden Substanz. Diese Abnahme der Konzentration kann in der Nähe der Krystallisationsebene in einem engen Rohr sehr beträchtlich werden. Dadurch ändert sich auch der Grad der Überkaltung, weil die verdünntere Lösung einen niedrigeren Anfangserstarrungspunkt t_0 hat. Überdies ist die Temperatur in der Nähe der Krystallisationsebene höher als diejenige des Bades.

Wildermann[1]) hat daher diese Schwierigkeiten umgehen wollen, indem er eine gröfsere Menge Flüssigkeit nahm, worin durch Rühren für gleiche Verteilung von Konzentration und Temperatur gesorgt wurde, während letztere in jedem Moment äufserst genau, elektrisch, gemessen wurde. Dabei bleibt dann aber die Oberfläche der Krystalle nicht dieselbe, sondern wächst fortwährend. Es ist sehr schwierig, dieselbe zu berechnen. Er glaubt jedoch, es sei ihm gelungen, und findet dann für sehr kleine Werte der Unterkühlung obige Formel giltig, und kommt so zu dem Werte für C bei bestimmter Temperatur und Konzentration einiger Lösungen.

Wenn diese Formel giltig ist[2]), so ist daraus zu erklären,

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 341 (1899). — [2]) Es ist jedoch fraglich, ob eine andere Formel nicht besser wäre. $t_0 - t$ ist gewählt, um die Entfernung einer Lösung x bei der Temperatur t vom Gleichgewichtspunkte anzugeben. Dieselbe ist aber auch auszudrücken durch $x_1 - x$, wenn x_1 der Gehalt der Beimischung in der Lösung ist, welche bei t^0 gesättigt wäre. $x_1 - x$ ist dann der Grad der Übersättigung. Die Formel wäre dann:

$$KG = CO\,(x_1 - x),$$

worin C gleichfalls eine Funktion von t und x ist. Eine gleiche Formel ist auch die, zu der man für die Löslichkeitsgeschwindigkeit gekommen ist (S. 176).

daſs die KG, welche von Moore und Bogojawlensky bestimmt wurde, bei zunehmenden Werten von $t_0 - t$ einem Maximum zustrebt. Denn die Konstante C wird, wie alle Geschwindigkeitskonstanten, mit abnehmenden Werten von t sehr stark abnehmen. Man konnte daher erwarten, daſs dadurch die KG, ebenso wie bei überschmolzenen Flüssigkeiten, bei noch stärkerer Überkaltung abnehmen würde. Bei den genannten Versuchen konnte dies wegen eintretender spontaner Krystallisation nicht beobachtet werden.

Wären nun auch für die Mischungen zweier Komponenten die Werte der Konstante C für die ganze Reihe der x- und t-Werte bekannt, wobei die eine oder andere Komponente auskrystallisieren kann, so wäre es doch eine überaus schwierige Aufgabe, auch wenn die S. 170 genannten Faktoren bekannt wären, damit den Abkühlungsgang zu konstruieren.

Denn nach dem Vorigen ist es jetzt klar, daſs bei fortschreitender Abkühlung des Systems der C-Wert wegen Erniedrigung der Temperatur und der Konzentration des krystallisierenden Bestandteils abnimmt, die Oberfläche der Krystalle dagegen wächst.

Bei Stoffen mit kleinen C-Werten wird deshalb der Knick in der Abkühlungskurve, Fig. 83, bei B sehr undeutlich sein, so daſs die Methode zur Bestimmung dieses Punktes unbrauchbar wird. Bisweilen kann man das Hervortreten des Knickes befördern, indem man absichtlich eine kleine Übersättigung eintreten läſst, wodurch die Kurve I in die Kurve II übergeht. Das Maximum B' ist dann jedoch immer etwas niedriger, als der wahre[1]) Anfangserstarrungspunkt B.

Weiter ist zu bemerken, daſs die Gröſse des Knickes abhängig ist vom Verhältnis der Maſsstäbe, die man für Temperatur und Zeit wählt. Es ist leicht mathematisch nachzuweisen, daſs es ein bestimmtes Verhältnis giebt, wofür der Winkel in B ein

[1]) Über die Gröſse dieser Abweichung zwischen scheinbarer und wahrer Gefriertemperatur bei den Aufgaben der Präzisionskryoskopie findet man sehr detaillierte Untersuchungen bei Nernst und Abegg (l. c.), Raoult [Zeitschr. f. physik. Chem. 20, 601 (1896) u. 27, 627 (1898)] und Wildermann [ibid. 19, 63 (1896), 30, 571 (1901)].

laximum erreicht. Man hat also bei der graphischen Darstellung omöglich dieses geeignetste Verhältnis für t und s zu wählen, nd gelangt dazu praktisch am leichtesten durch ein paar Probeeichnungen, da der Winkel sich rasch ändert.

Den gröfsten Nutzen hat die Methode der Abkühlungskurven is jetzt bei der Bestimmung der Anfangs- und Enderstarrungsunkte hochschmelzender Gemische, wie von Metallen, gebracht. ann ist gewöhnlich die Krystallisationsgeschwindigkeit grofs enug, um deutliche Knicke zu bekommen und verdient auch arum besondere Empfehlung, weil man solche Temperaturen nur ıermoelektrisch messen kann und diese sich daher vorzüglich ır Registration eignen[1]).

c) Erwärmungsversuche. Als zweite Anwendung der ıermischen Methode können Erwärmungsversuche dienen, um 1. ie eutektische Temperatur als Anfangsschmelzpunkt aller Geıische und 2. die Endschmelzpunkte für jedes Gemisch zu estimmen, also die Temperatur entweder der Kurve CE oder E (Fig. 76), bei der die letzte Spur der festen Komponente A ler B verschwindet.

Die eutektische Temperatur ist so vielfach sehr leicht am illstande des eingesteckten Thermometers zu bestimmen, zumal enn durch mehrmaliges Schmelzen und Erstarren das Eutekkum in der Mischung sich gut ausgebildet hat. Bis jetzt liegen eine bestimmten Beobachtungen vor über die Möglichkeit, diese emperatur bei rascher Erwärmung mehr oder weniger zu überhreiten, wiewohl dies mitunter wohl ganz sicher stattfinden kann.

Viel schwieriger ist der Endschmelzpunkt, also das Verhwinden der letzten Krystalle, genau zu bestimmen. Ist die lasse durchscheinend, so kann man durch Hin- und Hergehen wischen stets engeren Temperaturgrenzen die Endtemperatur ewöhnlich ziemlich genau bestimmen, wenn die Neigung der urven CE und DE mit der Temperatur im zu erreichenden ndpunkte nicht zu klein ist. Und dabei ist fortwährendes chütteln unbedingt nötig und eingestecktes Thermometer zu

[1]) Siehe erstes Heft, S. 116.

empfehlen. Ist die Mischung — wie bei Legierungen — undurchsichtig, so kann das Verschwinden der letzten Krystalle nur aus der graphischen Darstellung des Erwärmungsganges durch eine Erwärmungskurve gefunden werden. Ob dieser Punkt deutlich zum Vorschein kommt, hängt wieder von den nämlichen Faktoren ab, die bei der Abkühlung besprochen sind.

Nur tritt hier natürlich statt der Krystallisationsgeschwindigkeit die Lösungsgeschwindigkeit auf. Hierfür hat Wildermann (l. c.) eine ähnliche Formel aufgestellt, wie die von S. 172 für die KG, und durch Versuche mit Eis ihre Gültigkeit zu beweisen gesucht. Allgemeiner wird jedoch die Lösungsgeschwindigkeit LG proportional genommen der Oberfläche und dem Konzentrationsunterschiede in jedem Augenblicke zwischen der existierenden und der bei der Versuchstemperatur gesättigten Lösung, also (wie die Formel S. 173 unten):

$$LG = CO(x_1 - x).$$

Durch Versuche von Noyes und Whitney[1]), Bruner und Tolloczko[2]) und Drucker[3]) ist diese Formel für schwer lösliche Stoffe bestätigt gefunden. Die Geschwindigkeitskonstante ist hier auch wieder eine Funktion von t und x.

Je gröfser C desto rascher wird nun auch bei steigender Temperatur das neue Gleichgewicht erreicht. Doch folgt hieraus, dafs je nach dem Mafse der Erwärmung und der Gröfse von C die Temperatur des Verschwindens der letzten Krystalle doch immer mehr oder weniger zu hoch gefunden wird. Doch scheint die Differenz immer kleiner als bei Abkühlungsversuchen und es ist meines Wissens niemals bei der Erhitzung über den Endpunkt heraus Rückgang des Thermometers beobachtet worden. Dafs der Lösungsvorgang etwas verzögert ist, kann man auch so ausdrücken, dafs die Krystalle der festen Phase überhitzt sind, insoweit sie in einer Lösung sich befinden, mit der sie nur bei niedriger Temperatur im Gleichgewicht stehen könnten, also vergleichbar mit der noch niemals konstatierten Überhitzung einer festen Substanz

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 23, 639 (1897). — [2]) Ibid. 35, 283 (1900). — [3]) Ibid. 36, 693 (1901).

oberhalb seines Schmelzpunktes. Dafs die Erscheinung hier eher möglich ist, liegt natürlich daran, dafs die Schmelzung bei Wärmezufuhr an Ort und Stelle stattfindet, während die Auflösung nur mittels eines Transportes der Teilchen möglich ist[1]).

Die Überhitzung wäre jedoch nur scheinbar, wenn die Krystalle, wiewohl von der ungesättigten Lösung umgeben, dennoch mit einer anhaftenden Schicht gesättigter Lösung bedeckt wären, eine Ansicht, zu der die angeführten Untersuchungen über die Lösungsgeschwindigkeit geführt haben.

Was nun die Benutzung der Erhitzungsmethode anbelangt, so hat diese mehr vereinzelt stattgefunden, ist aber besonders geeignet für solche Mischungen, deren totales Aufschmelzen nur bei höheren Drucken stattfindet, sodafs sie nur im geschlossenen Rohr untersucht werden können, wo die Abkühlungsversuche durch ausbleibende Krystallisation oft nicht zum Ziele führen.

2. Methode der Löslichkeitsbestimmung.

a) Begriff der Löslichkeitskurve. Wir haben im vorigen die Gleichgewichtskurven CE und DE stets als Erstarrungs- oder Schmelzungskurven von festem A resp. festem B betrachtet, und darauf gründete sich die Bestimmung dieser Kurven nach der thermischen Methode.

Bei dieser Betrachtungsweise wird die flüssige Phase stets als ein flüssiger Komplex von A und B betrachtet, woraus sich je nach den Werten von t und x entweder festes A oder B ausscheidet. Dieser Standpunkt ist jedoch nur langsam erworben. Historisch hat man angefangen die Kurven als Löslichkeitskurven zu betrachten: CE (Fig. 78, S. 160) die Löslichkeitskurve von festem A in flüssigem B und DE von festem B in flüssigem A.

[1]) Um mich zu überzeugen, dafs die festen Teile wirklich die Temperatur der ungesättigten Lösung besitzen, in der sie sich befinden, habe ich geschmolzenes $NaNO_3$ um ein Thermometer krystallisieren lassen und dasselbe in ein Wasserbad von 50° getaucht, worin äufserst kräftig gerührt wurde. In wenigen Augenblicken stieg die Temperatur der Krystalle auch innerlich auf 50°, noch bevor ein Viertel der erstarrten Masse vom Thermometer abgelöst war. Die Flüssigkeit würde nach völliger Lösung nur $^1/_{160}$ gesättigt gewesen sein.

Bei dieser Auffassung ist es passend für die Kurve CE die Konzentration an A von B aus zu messen, und für DE die Konzentration an B von A aus. Auch wurde früher jede Kurve für sich betrachtet und vielfach die Konzentration als Funktion der Temperatur dargestellt, deshalb letztere als Abscisse genommen.

Diese Betrachtungsweise ist lange ein Hindernis für die Erkenntnis gewesen, dafs der Schmelzpunkt einer Substanz der natürliche Endpunkt seiner Löslichkeitskurve ist (wenn keine anderen Erscheinungen störend auftreten). Auch hatte sie den Nachteil, dafs immer der eine Bestandteil der Lösung als Lösungsmittel, der andere als Gelöstes aufgefafst wurde. Wie wenig haltbar dieser Begriff ist, erweist sich am deutlichsten daraus, dafs dann in Fig. 78 die Kurve CE für die Komponente mit dem niedrigsten Schmelzpunkt die Löslichkeitskurve von festem A in B genannt werden mufs, während B selbst bei allen Temperaturen der Kurve CE stets fest ist. Wenn A z. B. Wasser und B ein Salz darstellt, wäre CE also die Löslichkeitskurve von Eis in Salz. Durch Vernachlässigung der Betrachtung dieser zweiten Kurve wurde die Einseitigkeit der früheren Auffassung längere Zeit nicht klar erkannt.

b) Bestimmung der Löslichkeit. Gemäfs dieser Auffassungsweise sind auch die älteren Methoden zur Bestimmung der Gleichgewichtskurven von Lösungen mit einer festen Komponente stets Bestimmungen der Löslichkeit gewesen.

Man hat dann bei konstanter Temperatur eine gesättigte Lösung darzustellen und deren Gehalt auf irgend eine Weise zu bestimmen. Da nach der Phasenlehre[1]) die Konzentration der Lösung, welche im Gleichgewicht mit der festen Substanz steht, von dessen Menge unabhängig ist, schüttelt man auf irgend eine Weise einen Überschufs der festen Phase mit der Flüssigkeit genügende Zeit in einem Thermostat der gewünschten Temperatur und pipettiert dann eine genügende Quantität der klaren Lösung ab[2]).

[1]) Heft I, S. 13. — [2]) Über die praktische Ausführung dieser viel gebrauchten Methode findet man viele Einzelheiten in Ostwalds und Luthers Handbuch der physikalisch-chemischen Messungsmethoden. 2. Aufl., 1902.

Die Benutzbarkeit der Methode ist daher auf solche Temperaturen beschränkt, bei denen gröſsere Bäder leicht konstant zu erhalten sind. Die Schwierigkeiten werden bei hohen Temperaturen so groſs, daſs dafür die thermische Methode sich viel bequemer erweist. Ebenso ist dieselbe die einzig mögliche, wenn der Gleichgewichtsdruck gröſser als eine Atmosphäre ist, oder der Gehalt einer Lösung nicht analytisch zu bestimmen ist, wie bei vielen Mischungen organischer Körper. Das Gebiet der Anwendbarkeit der Löslichkeitsmethode beschränkt sich daher auf mittlere Temperaturen, und dann hat sie den Vorteil der gröſseren Genauigkeit, so daſs sie die einzig brauchbare wird für Stoffe mit kleiner Lösungsgeschwindigkeit oder geringer Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur. Ist die L. G. sehr klein, so wird jedoch leicht eine zu kleine Zahl für die Löslichkeit gefunden. Das Umgekehrte findet statt, wenn man die Sättigungsgrenze durch Ausscheidung der festen Phase aus einer übersättigten Lösung erreichen will. Gay-Lussac[1]) hat bereits gezeigt, daſs man auf beiden Wegen zu demselben Gleichgewichtszustand gelangt, doch scheint meistens ersterer rascher zum Ziel zu führen. So fand de Coppet[2]), daſs beim Zinklaktat eine ungesättigte und eine übersättigte Lösung bei Gegenwart der festen Phase erst nach 17 Tagen auf gleichen Gehalt gekommen waren. Die langsame Erreichung des Gleichgewichts ist bei organischen Substanzen sehr gewöhnlich. Man hat sie z. B. sehr oft beobachtet bei Versuchen zur Trennung der *l*- und *d*-drehenden Säuren durch Krystallisation ihrer Alkaloïdsalze.

c) Einfluſs der Krystallgröſse. Im Vorigen ist von der Löslichkeit als von einer bei bestimmter Temperatur konstanten Gröſse die Rede gewesen. In der letzten Zeit ist aber, besonders von Ostwald, die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, daſs die Löslichkeit auch noch vom Verteilungszustande der festen Phase abhängig ist.

Wie wir bereits früher bemerkten (Erstes Heft, S. 14), sind die Gesetze der Phasenlehre nur streng giltig für gröſsere Massen, und sind bei kleineren Massen Einschränkungen unterworfen.

[1]) Ann. chim. phys. 11, 296 (1819). — [2]) Ibid. [4] 26, 539 (1872).

So steht es auch hier. Zur Bildung einer bestimmten Oberfläche gehört ein Aufwand von Energie, der für die Flächeneinheit durch die Kapillarkonstante gemessen wird. Ein fein verteilter fester Körper hat also mehr Oberflächenenergie, wie ein grobkörniger, und hat daher auch eine gröſsere Löslichkeit[1]), ebenso wie ein Flüssigkeitstropfen desto gröſseren Dampfdruck hat, je kleiner sein Durchmesser ist. Ebenso wie die gemessenen Dampfdrucke sich auf ebene Grenzflächen beziehen, sollte also eigentlich die normale Löslichkeit sich auch auf eine ebene Begrenzungsfläche zwischen fester und flüssiger Phase beziehen müssen. Dieser Betrag hätte dann bei anderer Gestalt der festen Phase eine Korrektion zu erfahren, welche um so bedeutender ist, je stärker die Oberfläche gekrümmt, also je feiner die feste Phase gekörnt ist.

Die Unterschiede erwiesen sich viel gröſser, als man früher allgemein gedacht hatte. So fand Ostwald (l. c.) Unterschiede von 1 bis 7 Proz. an Lösungen von $PbCl_2$, $Ba(NO_3)_2$ u. s. w., letzteres an HgO, und schloſs daraus, daſs der Unterschied zwischen gelbem und rotem HgO nicht in einer Dimorphie[2]), sondern nur im Verteilungszustande besteht, weil er durch Feinreiben des roten zu derselben Farbe und Löslichkeit kam als beim gelben. Hulett[3]) fand bei HgO noch stärkere Unterschiede, und ebenso bei $CaSO_4 . 2H_2O$ und $BaSO_4$.

Aus diesen Ergebnissen folgert man, daſs in einem Gemisch fein- und grobkörniger Substanz inmitten einer Lösung, die sich selbst überlassen wird, schlieſslich die feinkörnigen Teilchen aufgezehrt werden und die grobkörnigen anwachsen[4]). Hierauf be-

[1]) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 34, 495 (1900) und Schick, ibid. 42, 172 (1902). — [2]) Schoch, Amer. Chem. Journ. 29, 319 (1903) führt jedoch wieder Beweise für Dimorphie an. — [3]) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chemie 37, 385 (1901). — [4]) Merkwürdigerweise zeigen auch viele Metalle, bisweilen bei niedriger, besonders aber bei höherer Temperatur eine sogenannte Rekrystallisation, wobei ihr Gefüge auch grobkörniger wird. Ewing (Proc. Roy. Soc. 67, 112) hat jüngst versucht, dafür eine Erklärung zu geben durch die Annahme, daſs diese Umwandlung durch kleine Beimischungen vermittelt wird, die als Eutektikum anwesend wären. Bei gewöhnlicher Temperatur sind aber dergleichen Eutektika doch meistens fest, so daſs man nicht umhin kann, die Möglichkeit der Rekrystallisation

ruht auch die in der quantitativen Analyse benutzte Methode, die Niederschläge einige Zeit zu erwärmen, damit sie grobkörniger und weniger löslich werden.

Neben der Löslichkeit ist bei feinverteilten Stoffen auch die Lösungsgeschwindigkeit am gröſsten, weshalb man für die Löslichkeitsversuche früher allgemein den Stoff zerkleinerte. Es erhellt jetzt, daſs man damit nicht so weit gehen darf, daſs die genannte Vermehrung der Löslichkeit bemerkbar wird. Es scheint, daſs die Grenze etwa bei einer Korngröſse von Zehnteln eines Millimeters liegt.

Ebenso fand Richards[1]) an einigen Salzen die Krystallisationsgeschwindigkeit für kleine Krystalle, also in den ersten Momenten nach ihrem Entstehen, am gröſsten, und Koster und Stork[2]) die Reaktionsgeschwindigkeit von gelbem HgO mit Oxalsäurelösung viel gröſser als von rotem.

d) Einfluſs der Krystallflächen. Ebenso wie die Korngröſse der festen Phase, üben auch die Unterschiede der Flächen eines Krystalles Einfluſs auf die Löslichkeit aus. Curie[3]) und später Schenck[4]) haben hervorgehoben, daſs die Energie in verschiedenen Flächen verschieden sein muſs, und Ostwald[5]) hat daraus zuerst geschlossen, daſs deshalb auch die verschiedenen Flächen verschiedene Löslichkeit zeigen müssen. Dafür hatten bereits Weber[6]) und Gernez[7]) Belege gefunden, und diese Thatsache erklärt auch die Ausheilung verletzter Krystalle, denn gegenüber diesen künstlichen Bruchflächen wäre eine Lösung übersättigt, die gegenüber den gewöhnlichen Flächen gesättigt ist. Weiter stimmt hiermit, daſs auch die Wachstumsgeschwindigkeit

---

auch den festen Teilen zuzuschreiben. Öfters wird diese Erscheinung noch mit der Umwandlung in eine andere Modifikation verwirrt. Sehr schön ist die Erscheinung bei Ag, Au-Legierungen beobachtet worden [Proc. Roy. Soc. 71, 161 (1902)].

[1]) Amer. Chem. Journ. 26, 61 (1901). — [2]) Rec. Tr. Chim. Pays-Bas 20, 394 (1901). Genauere Untersuchung verdiente auch der Einfluſs der Korngröſse des HgO auf die Bildung von Cl_2O, da es jetzt noch den Schein hat, als ob hier ein spezifischer Unterschied vorliegt. — [3]) Bull. Soc. Miner. 8, 195 (1885). — [4]) Centralbl. Miner. 314 (1900). — [5]) Lehrb. allgem. Chem. 1, 940; 2, 749. — [6]) Arch. sc. phys. et nat. [3] 12, 515. — [7]) Compt. rend. 80, 1007 (1875).

verschiedener normaler Flächen sehr verschieden ist, nach Wulff und Viola[1]). Die Untersuchungen auf diesem Gebiete müssen aber weiter fortgesetzt werden, bevor sie eine gute Übersicht gestatten.

3. Dilatometrische Methode.

Dieselbe Methode, welche im ersten Heft, S. 116 für die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen fester Körper beschrieben ist, kann auch hier zur Bestimmung des ersten und zweiten Erstarrungs- oder Schmelzpunktes einer bestimmten Mischung angewandt werden. Durch Untersuchung einer genügend grofsen Anzahl Mischungen liefse sich daraus die Fig. 78 zusammenstellen. Die Methode schliefst sich also genau an die thermische an. Die Vor- und Nachteile derselben, in Vergleich mit der thermischen, sind bereits früher besprochen. Für die Systeme zweier Komponenten kommt dazu noch der Nachteil, dafs man im Dilatometer meistens nicht rühren kann, also speziell bei der Bestimmung der Punkte der Schmelzkurven Verzögerungen auftreten können, die man jedoch durch Verlängerung der Zeit, während der das Dilatometer bei jeder Temperatur verbleibt, korrigieren kann. Bis jetzt sind nur wenige Versuche, meist an Metallen, mittels dieser Methode angestellt, so von E. Wiedemann[2]), welcher, wegen mangelnder Einsicht in die Bedeutung der Erstarrungsfigur 78, die Resultate noch nicht recht verwerten konnte. Wie wir später sehen werden, findet diese Methode ausgedehnte Anwendung für die Erkenntnis der Schmelzungen und Umwandlungen von Mischkrystallen.

Ssobolewa[3]) hat dieselbe jüngst in sehr vernünftiger Weise benutzt, um aus den Volumänderungen im Schmelztrajekt eines verunreinigten Stoffes dessen genauen Schmelpunkt zu extrapolieren.

4. Methoden zur Bestimmung der Natur der festen Phasen.

Die Methoden 1 bis 3 genügen bei richtiger Ausführung wohl fast immer, um die Erstarrungsfigur 78 zu bestimmen. Nach

[1]) Zeitschr. f. Krystall. 34, 449 (1901); 36, 558 (1902). — [2]) Wied. Ann. 3, 237 (1878) und 20, 228 (1883). — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 42, 75 (1902).

der gegebenen Ableitung galt sie für den Fall, daſs aus den geschmolzenen Mischungen sich nur die Komponenten A oder B als feste Phasen ausschieden. Wäre dieser Satz umkehrbar, so könnte man also aus der Erstarrungsfigur schlieſsen, daſs die reinen Komponenten die beiden festen Phasen wären. Wir werden aber später sehen, daſs auch für den Fall, wo die beiden Komponenten sich im festen Zustande bis zu einer gewissen Grenze lösen, die Erstarrungsfigur aus zwei Kurven bestehen kann. Der einzige Unterschied ist dann, daſs die horizontale Linie FEG sich nicht bis zu den Achsen ausdehnt, so daſs die äuſsersten Mischungen als Enderstarrungspunkt nicht die eutektische, sondern eine höhere Temperatur aufweisen. Weil aber jedenfalls diese Temperatur nach den Methoden 1 und 3 in solchen Mischungen am schwierigsten zu bestimmen ist (siehe S. 170), so kann sehr leicht Unsicherheit darüber bestehen bleiben, ob die festen Phasen einander zu einem kleinen Betrag lösen oder ganz frei voneinander erstarren. Ebenso kann eine Unsicherheit bestehen, ob eine Komponente oder eine Verbindung sich ausscheidet, wenn die Schmelzkurve wegen zu hoher Temperaturen nicht bis zu der Achse fortgesetzt werden kann. In allen solchen Fällen muſs entweder die Natur der festen Phasen während ihrer Ausscheidung oder nach der totalen Erstarrung festgestellt werden.

a) Isolierung aus der Lösung. Die altbekannte Methode ist diejenige, wobei man die Lösung nur teilweise erstarren läſst, die Krystalle von der Mutterlauge trennt und durch Analyse ihre Zusammensetzung bestimmt. Sie wurde oft mit Erfolg bei den Salzen und Wasser benutzt, wo die letzten Spuren von Lösungsmittel überdies sich leicht durch Verdampfen entfernen lieſsen.

Bei höheren Temperaturen, zumal bei Mischungen wo die eutektische Temperatur über derjenigen der Luft liegt, werden die Schwierigkeiten sehr groſs. Man hat dann die Mutterlauge bei konstanter Temperatur so viel wie möglich abzusaugen[1]) und

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 432 (1899).

eventuell eine Korrektion für den hinterbleibenden Rest derselben durch Hinzufügung einer kleinen Menge eines dritten Stoffes, der gut analysierbar ist, anzubringen (van Bijlertscher Kunstgriff).

Bei Legierungen ist noch besser die Mutterlauge durch Zentrifugieren abzutrennen. Ein Apparat, um das bei höheren Temperaturen zu thun, ist von van Eyk [1]) angegeben. Kompakte Krystalle können bisweilen rein erhalten werden; bei feineren mufs immer die Menge der hinterbliebenen Mutterlauge mittels eines dritten Stoffes bestimmt werden, da dieselbe sehr leicht unterschätzt wird und oft unter gleichbleibenden Umständen derart konstant ist, dafs die Analyse der festen Krystalle eine trügerische Gleichmäfsigkeit zeigt.

b) Mikrographische Methode. Dieselbe hat sich in wenigen Jahren zu einer der bedeutendsten Methoden entwickelt, um in den erstarrten Mischungen die Natur der festen Phasen festzustellen. Bisher ist sie nur für die Untersuchung der Metalllegierungen ausgearbeitet, doch steht nichts im Wege, sie auch auf andere Mischungen anzuwenden. Die Methode wurde zuerst von Sorby für Eisen und Stahl eingeführt und später von Austen, Arnold, Stead in England, Martens und Heyn in Deutschland, Sauveur in Amerika, Osmond, Le Chatelier, Charpy in Frankreich, Behrens in Holland und anderen vervollkommnet. Im allgemeinen besteht sie in drei Operationen: Darstellung eines polierten ebenen Schliffes, Ätzung desselben durch chemische Agentien, die verschieden auf die Gefügebestandteile wirken, und mikroskopische Betrachtung. Es ist hier nicht der Ort, auf die vielen Besonderheiten dieser Operationen einzugehen, die je nach dem Charakter der Gefügebestandteile bis ins Unendliche zu variieren sind; es sei hier nur auf die bedeutendste Literatur hingewiesen [2]).

---

[1]) Kon. Akad. Wet. Amsterdam 10, 859 (1902). — [2]) Osmond, Méthode générale pour l'analyse micrographique des aciers au carbone. Bullet. soc. encour. pour l'ind. (1895).

Idem, Die Metallographie als Untersuchungsmethode. Baumaterialienkunde, II. Jahrg., Heft 4.

Wenn es gelingt, die Gefügebestandteile deutlich zum Vorschein zu bringen, so kann man durch die Zu- und Abnahme derselben in Mischungen wechselnder Konzentration sich ein Urteil über deren Zusammensetzung bilden. So sollte, wie wir bereits früher bemerkten (S. 162), wenn x die Zusammensetzung des Eutektikums eines binären Systems darstellt, woraus sich nur die reinen Komponenten A und B ausscheiden, in den Mischungen mit $0 - x$ Proz. B die Krystalle von A von 100 Proz. bis Null abnehmen, das Eutektikum von 0 bis 100 Proz. zunehmen; in den Mischungen von x bis 100 Proz. B das Eutektikum von 100 Proz. bis 0 abnehmen und die Krystalle von B von 0 bis 100 Proz. zunehmen.

Haben die Komponenten dagegen die Fähigkeit, einander im festen Zustande bis zu einer gewissen Grenze zu lösen, so erscheint das Eutektikum nur, wenn diese Grenze überschritten ist, indem zuvor das zweite Metall in den Krystallen des ersten gleichmäfsig verteilt anwesend ist.

So konnte Osmond nachweisen, dafs in den Kupfersilberlegierungen thatsächlich das Kupfer etwa 1 Proz. Silber gelöst enthält und umgekehrt, weil nur oberhalb dieses Gehaltes das Eutektikum zu beobachten ist.

Ebenso hat die mikrographische Methode zu der Erkenntnis der Existenz vieler Metallverbindungen geführt, so des Eisenkarbids (Fe_3C) im Stahl und der Verbindungen von Kupfer und Zinn. Wenn die Eigenschaften der verschiedenen Strukturbestandteile genügend verschieden sind, kann es unter Umständen sogar gelingen, einzelne durch chemische Agentien von den

---

Behrens, Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen. Leipzig 1894.

Eine Sammlung sehr wichtiger Beiträge von Osmond, Austen, Le Chatelier und Charpy findet sich im Sammelwerke: Contribution à l'étude des alliages, ausgegeben durch die „Commission pour l'étude des alliages" aus der Société d'encouragement pour l'industrie nationale. Paris, Chamerot et Renouard, 1901.

Viele Beiträge finden sich weiter in der Zeitschrift „The Metallographist" von Albert Sauveur, Boston, und ein Überblick über den gegenwärtigen Stand der Metallographie von Heyn in: Zeitschr. Ver. deutsch. Ingen. 34 (1900).

übrigen zu isolieren und nachher durch Analyse ihre Zusammensetzung zu bestimmen.

Da aber sehr oft die Bestandteile nicht in deutlichen Krystallen, sondern nur in Krystalliten auftreten, giebt es viele Legierungen, worin die Gefügebestandteile sich nicht so deutlich voneinander unterscheiden, dafs die mikrographische Methode allein im Stande ist, genügende Sicherheit zu schaffen. Zeugnis darüber geben die bisweilen stark auseinander gehenden Ansichten der Beobachter. Meistens wird es daher nötig sein, mehrere unabhängige Methoden anzuwenden, und es hat sich in den letzten Jahren die Überzeugung verbreitet, dafs speciell eine Kombination der Ergebnisse der Erstarrungskurven, der Mikrographie und der Bestimmung der elektromotorischen Kraft sehr geeignet ist, ein Urteil über die Konstitution der Legierungen zu gewinnen.

c) Leitungsvermögen. Eine dritte Methode, die geeignet ist, über die Natur der festen Phasen Aufschlufs zu geben, ist die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. Dieselbe ist natürlich nur auf Leiter anwendbar und wird also fast nur bei Metalllegierungen benutzt.

Es sind speciell die älteren umfangreichen Bestimmungen von Matthiefsen[1]), die hierfür zu verwerten sind. Die Schlufsfolgerungen, welche dieser Autor selbst daraus für die Natur der festen Phasen gezogen hat, sind jedoch meistenteils nicht einwandsfrei, weil sie aus einer Zeit datieren, da die Ansichten über die möglichen Erstarrungstypen und die Untersuchungen darüber an Metallgemischen zu unvollkommen waren.

Le Chatelier[2]) hat daher in neuerer Zeit die Frage diskutiert, welche Gestalt die Kurven für das Leitungsvermögen als Funktion der Konzentration der Legierung haben müssen für den Fall, dafs nur die reinen Komponenten nebeneinander koexistieren, oder auch chemische Verbindungen oder Mischkrystalle auftreten, und dafür sowohl Beispiele aus den Versuchen von Matthiefsen als aus eigenen beigebracht. Es giebt jedoch mehrere Umstände, wodurch die Genauigkeit der Schlufsfolgerungen sehr

[1]) Pogg. Ann. 110, 190 (1860). — [2]) Revue Génér. d. Sciences, 30. Juni 1895 oder Contrib. Étude Alliages 1901, S. 441.

beeinträchtigt wird. Ich beschränke mich hier auf die Besprechung des Falles, wo nur die reinen Komponenten als feste Phasen auftreten.

In diesem Falle besteht also jede erstarrte Legierung zweier Metalle nur aus einem Konglomerat dieser beiden. Chatelier meint, dafs dann das Leitungsvermögen (λ) als Funktion der Volumzusammensetzung dargestellt, eine Gerade sein soll, welche die Punkte der Leitfähigkeit der Komponenten verbindet. Diese Meinung wäre jedoch nur richtig, wenn die Lage der Teilchen der beiden Metalle im Stabe, dessen Leitungsvermögen gemessen wird, derart wäre, dafs der Stab als eine Zusammenfügung zweier Stäbe der beiden Metalle von derselben Länge betrachtet werden könnte. Wäre die Anordnung dagegen so, dafs der Stab als eine Zusammenfügung zweier Stäbe von gleichem Querschnitt betrachtet werden könnte, so würde nicht das Leitungsvermögen, sondern der Widerstand (r) nach der Mischungsregel aus der Volumzusammensetzung berechnet werden müssen.

In Wirklichkeit tritt weder der eine noch der andere Fall ein, sondern es liegen die festen Teilchen der zwei Metalle auf allerlei Weise durcheinander, so dafs im allgemeinen weder λ noch r als eine lineare Funktion der Volumzusammensetzung sich herausstellen wird.

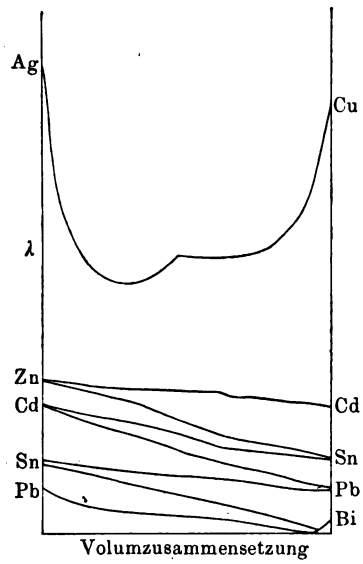
Die Linien, welche Le Chatelier nach Matthiefsen als Beispiele anführt, sind die, welche zu den binären Mischungen gehören, worin Zn, Cd, Sn, Pb auftreten (mit Ausnahme der Kombination Zn-Pb, weil diese zwei flüssige Schichten bildet). Dieselben erstarren nun nach den späteren Untersuchungen alle zu Konglomeraten der zwei Metalle. Dennoch bilden die λ-Werte (siehe Fig. 84 a. f. S.) keine Geraden, sondern Kurven, welche überdies mehrere Unregelmäfsigkeiten zeigen.

Letztere sind auch nicht schwer zu deuten. Bereits einheitliche Metalle können bedeutende Unterschiede in der Leitfähigkeit aufweisen, je nachdem durch Kompression, Dehnung, Torsion, Härten, Ausglühen, Ablöschen und andere Wirkungen Strukturänderungen verursacht werden.

Bei den Legierungen zweier Metalle treten dazu noch Struktur-

verschiedenheiten durch Unterschiede in der Ablagerung der zwei Bestandteile, welche vornehmlich von der Art der Abkühlung abhängen und mit der Konzentration wechseln. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daſs es λ-Kurven erstarrter Konglomerate giebt, die noch stärkere Krümmung aufweisen können als die obigen Kurven. Dadurch würde aber die Form erreicht werden, welche an mehreren Mischungen beobachtet ist, die eine kontinuierliche Reihe isomorpher Mischkrystalle bilden.

Fig. 84.



Andererseits wäre es nicht unmöglich, daſs sich bei Konglomeraten der zwei Metalle die λ-Werte nicht als eine, sondern als zwei Kurven oder Linien herausstellten, weil die festen Gemische, was ihre Struktur anbelangt, eigentlich in zwei Reihen auseinander fallen: Komponente A + Eutektikum, und Komponente B + Eutektikum.

So haben z. B. die Systeme aus Sn oder Pb mit Bi, welche zu Konglomeraten erstarren, nach Matthieſsen zwei Kurven ergeben (Fig. 84). Weil aber die Minima viel mehr an der Seite des Bi liegen als mit der Zusammensetzung des Eutektikums übereinstimmt (§. 4, IV., 1), können diese Kurven nicht die genannte Bedeutung haben, und ich glaube vielmehr, sie deuten an, daſs das Wismut sich zu etwa 1 Proz. mit Sn oder Pb als Mischkrystalle abscheidet. Bei den Mischungen aus Ag + Cu (Fig. 84) ist die Unregelmäſsigkeit der Kurve so groſs, daſs man diese unmöglich mit der Erstarrung als Konglomerat (siehe S. 164 und 185) in Übereinstimmung bringen kann, auch wenn man dabei annimmt, daſs an beiden Seiten bis zu 1 Proz. Mischkrystalle auftreten.

Ich komme also zu dem Schluſs, daſs die existierenden Versuche

über das Leitungsvermögen binärer Legierungen nur in sehr beschränkter Weise auf die Frage nach der Natur der festen Phasen Aufschluſs geben können. Wiederholung der meisten Versuche wäre nötig an Stäben, die unter verschiedenen Umständen erstarrt sind, um sich über die Gröſsenordnung der Abweichungen zu orientieren, welche eventuelle Strukturunterschiede in den Werten für λ veranlassen können, bevor man diese als sicheren Führer verwenden könnte.

Auſser für die Bestimmung der Natur der festen Phasen wäre die Bestimmung von λ auch für die Bestimmung des ersten und des zweiten Schmelzpunktes zu benutzen. Es liegt hierfür ein Beleg vor in den Untersuchungen von C. L. Weber[1]) über die Widerstandsänderungen der Legierungen von Sn + Pb und Sn + Bi und einiger Amalgame beim Schmelzen. Die Resultate stimmen im allgemeinen mit dem Gang der Änderung, welche man aus der Kenntnis der Lage der Erstarrungskurven voraussagen kann, bieten aber doch aus oben genannten Ursachen viel weniger Sicherheit als die thermische Bestimmung dieser Kurven. Bei teilweiser Schmelzung kommen starke Unregelmäſsigkeiten[2]) zum Vorschein, welche durch Gleichgewichtsverzögerung und geänderte Lage der festen Teile zu erklären sind.

d) Elektromotorische Kraft. Auch die Bestimmung der elektromotorischen Kraft ist für die Untersuchung der Metalllegierungen in Anwendung gekommen. Laurie[3]) hat diese Methode zuerst auf eine groſse Zahl binärer Legierungen angewandt. Er konstruierte Elemente aus dem edleren Metalle einerseits und mehreren Legierungen desselben mit dem unedleren andererseits. Da er jedoch die Metalle mehrmals in Lösungen tauchte, die das Salz des entsprechenden Metalles nicht enthielten, so ist die beobachtete E. K. abhängig von der unbekannten Menge Metallionen, welche unter den vorhandenen Umständen von der Elektrode aufgelöst wurden, und daher verlieren seine Beobachtungen

---

[1]) Wied. Ann. **23**, 447 (1884); **31**, 243 (1887) und **34**, 576 (1888). — [2]) Siehe auch Willows, Phil. Mag. [5] **48**, 433 (1899). — [3]) Journ. Chem. Soc. **65**, 1031 (1894).

viel von ihrem Werte[1]). Aufserdem hat er die Resultate ausschliefslich in dem Sinne des Vorhandenseins oder Nichtvorhandenseins bestimmter chemischer Verbindungen gedeutet und gar nicht auf die Existenz von Mischkrystallen Rücksicht genommen.

Herschkowitsch[2]) hat diesen Fehler teilweise umgangen, indem er stets die beiden Elektroden mit einem Elektrolyt umgab, der aus einer (meist normalen) Salzlösung des unedleren Metalles bestand. Er mafs die E. K. desselben gegen Legierungen mit einem edleren, z. B. Zink gegen Legierungen desselben mit Zinn in normaler Zinksulfatlösung.

Hiernach enthielt ursprünglich die Lösung neben der Legierung keine Metallionen des zweiten Metalles, und es konnte also noch immer der Potentialsprung an dieser Elektrode nicht gut definiert sein, da Nernst[3]) zur selben Zeit hervorhob, dafs ein Gemisch zweier Metalle immer nur mit einem Elektrolyt, der diese beiden enthält, in Gleichgewicht stehen kann. Ogg[4]) bewies an den Legierungen von Hg + Ag, dafs derartige Gleichgewichte ziemlich rasch zu Stande kommen können, zumal da der Gehalt der Lösung an Ionen des edleren Metalles meistens äufserst gering ist. Nimmt man an, dafs dies auch in den Versuchen von Herschkowitsch der Fall gewesen ist, indem z. B. von der Zn, Sn-Legierung eine geringe Quantität Sn in Lösung gegangen und die äquivalente Menge Zn ausgefällt ist, dann sind die Versuche brauchbar, um Schlufsfolgerungen für die Natur der Legierungen daraus abzuleiten.

Um nun schliefsen zu können, ob ein erstarrtes Gemisch ein Konglomerat der zwei reinen Metalle ist, müssen wir den Unterschied dieses Falles mit dem nächstliegenden ins Auge fassen, d. h. mit demjenigen, wo beiderseits eine geringe Mischung im festen Zustande stattfindet (wie bei Ag und Cu mikrographisch erwiesen wurde). Denn die chemischen Verbindungen — welche wir später in dieser Hinsicht betrachten — zeigen immer sehr ausgesprochene Potentialunterschiede mit ihren Komponenten.

[1]) Dies wurde von Ostwald bemerkt. Zeitschr. f. phys. Chem. **16**, 750 (1895). — [2]) Ibid. **27**, 123 (1898). — [3]) Ibid. **22**, 539 (1897). — [4]) Ibid. **27**, 285 (1898).

Die Weise nun, wie sich Konglomerate reiner Metalle von denjenigen fester Lösungen elektromotorisch unterscheiden, ist erst jüngst von Reinders[1]) theoretisch abgeleitet.

Sei in Fig. 85 AM_1 das Potential des Metalles M_1 gegen die Normallösung seines Salzes $M_1 S$; BM_2 das Potential des Metalles M_2 gegen die Normallösung seines Salzes $M_2 S$.

Nehmen wir jetzt einen gemischten Elektrolyt mit konstantem Wert der Totalkonzentration der Metallionen, und stellen seinen

Fig. 85.

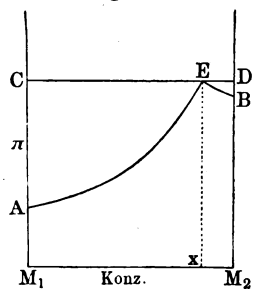


Fig. 86.

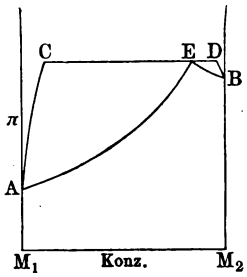
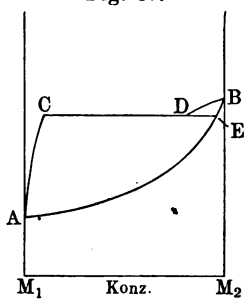


Fig. 87.



Gehalt an M_1 oder M_2 durch die Abscissenwerte dar, so wird sich das Potential von M_1 mit Zunahme des Gehaltes des Elektrolyts an M_2 erhöhen, und die Kurve AE giebt die π-Werte als Funktion der Zusammensetzung des Elektrolyts an. Wäre die Lösung verdünnt genug, so dafs der osmotische Druck der Ionen M_1 und M_2 proportional dem Gehalt der Lösung an beiden Metallen wäre, so wäre die Kurve AE nach der Formel von Nernst

$$\pi_1 = \frac{RT}{n_1} l \frac{P_1}{p_1} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

zu berechnen, worin P_1 die Lösungstension von M_1 und p_1 der osmotische Druck seiner Ionen im Elektrolyt.

Nimmt der Gehalt der Lösung an M_2 zu, so nimmt M_1 und somit p_1 ab, und es wächst π_1. Die Kurve verläuft asymptotisch zur Achse $M_2 D$[2]).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 42, 225 (1902). — [2]) Eine genaue Berechnung dieser Kurve ist jedoch nur auf thermodynamischem Wege möglich, und vor kurzem von van Laar gegeben: Versl. K. Akad. Wet Amsterdam. Febr. 1903.

Ebenso würde BE die π-Werte für das zweite Metall darstellen, wenn der Gehalt an M_1 in der Lösung wächst. E ist das gemeinschaftliche Potential der zwei Metalle in dem einzigen Elektrolyt der Konzentration x, mit der beide in Gleichgewicht stehen können.

Da dies unabhängig ist von der relativen Menge der festen Metalle, so wird die Horizontallinie CED die π-Werte aller Mischungen derselben angeben, wenn diese nur aus Konglomeraten der reinen Metalle bestehen.

Da die π-Werte für das Metall M_1 je nach der Zusammensetzung des Elektrolyts die Werte A bis C, und diejenige für M_1 die Werte B bis D durchlaufen können, so bilden die drei Geraden AC, CD, DB zusammen die Darstellung der π-Werte als Funktion der Zusammensetzung des Metallgemisches, ebenso wie die Kurven AE und EB die π-Werte als Funktion der Zusammensetzung des Elektrolyts darstellen.

Gilt die Formel (1) für beide Kurven, und sind beide Metalle gleichwertig ($n_1 = n_2$), so ist für den Punkt E:

$$\pi_1 = \pi_2$$

und daraus

$$\frac{P_1}{p_1} = \frac{P_2}{p_2} \quad \text{oder} \quad \frac{p_1}{p_2} = \frac{P_1}{P_2} .$$

$\frac{p_1}{p_2}$, also auch die Konzentration der Kationen M_1 und M_2, verhält sich wie die Lösungsdrucke der zwei Metalle. Da nun (mit einigen wenigen Ausnahmen) die Lösungsdrucke zweier Metalle einen sehr starken Unterschied zeigen, ist auch die Konzentration an M_1-Kationen äufserst gering, also E sehr nahe an der M_2-Achse. Dadurch liegt E und die Linie CD stets etwas höher als der Punkt B, aber doch nur sehr wenig.

Sind dagegen beide Metalle im festen Zustande zu einem kleinen Betrage ineinander löslich, so liegen die Endpunkte der Horizontallinie CD mehr oder weniger von den Achsen entfernt und man bekommt statt der Achsenteile AC und BD zwei Kurven AC und BD (Fig. 86 und 87 a. v. S.) für die π-Werte zweier Reihen Mischkrystalle, welche auftreten, bevor das zweite Metall als zweite feste Phase auftritt.

Die Potentialwerte für die ganze Reihe der Legierungen werden also jetzt dargestellt durch die Kurve AC, die Linie CD und die Kurve DB. Letztere kann noch entweder nach unten oder nach oben laufen, was damit zusammenhängt, ob der Gehalt des unedlen Metalles (M_2) im Elektrolyt kleiner oder gröfser ist als in den Mischkrystallen.

Herschkowitsch hat drei Beispiele gefunden, wobei die Horizontallinie CD etwas höher liegt als B[1]), nämlich in den Legierungen: Bi—Cd, Sn—Cd, Pb—Cd, worin Cd das unedle Metall M_2 darstellt. Ob dieselben an der Cd-Seite Fig. 85 oder 86 entsprechen, ist unsicher, weil die Versuche nicht bis zu reinem Cd fortgesetzt sind, um eventuell die kleine Kurve DB aufzufinden. Jedenfalls mufs sie sehr klein sein, weil die π-Differenz von D zu B nur einige Zehntel-Millivolt beträgt.

An der Seite der edleren Metalle läuft die Horizontallinie bei Bi bis so nahe an die Axe, dafs das System Bi—Cd wohl der Fig. 85 entspricht.

Dagegen findet sich bei Sn und Pb eine Kurve CA, die von etwa 3 und 4 At.-Proz. Cd bis 0 Proz. abfällt. Hier ist also deutlich eine Löslichkeit des Cd in den beiden Metallen.

Die Legierungen Sn—Zn und Bi—Zn, worin Zn das unedle Metall ist, zeigen das Bild der Fig. 87, wo also das Potential der zwei Metalle ein wenig niedriger liegt als dasjenige des unedlen. Die Mischbarkeit von Zn betrug in Sn 3,5, in Bi 6 Proz., diejenige von Sn und Bi in Zn 6 und 3 Proz.

Ebenso hat Shepherd[2]) die Fig. 87 gefunden bei Bi—Sn, wiewohl beiderseits die Beimischung nicht konstatiert werden konnte, und bei Bi—Pb, wo sie an beiden Seiten etwa 10 Proz. betrug.

Von den genannten Systemen waren Sn—Cd, Pb—Cd und Sn—Zn auch auf ihr Leitungsvermögen untersucht (Fig. 84). Dort war jedoch keine Andeutung für die Existenz einer kleinen Reihe Mischkrystalle gefunden; bei Bi—Sn und Bi—Pb nur an der Seite des Bi. Es erhellt daraus, einen wie grofsen Vorzug die

[1]) Die Ursache wird von ihm aber in Verzögerungen gesucht. — [2]) Journ. of Phys. Chem. 7, 15, 1903.

Bestimmung der E. K. als Methode, um geringe Beimischungen zu konstatieren, verdient.

Dafs die Methode unter Umständen jedoch auch im Stich lassen kann, beweisen die Versuche von Herschkowitsch an Cu—Ag, welche ebensowenig wie diejenige über das Leitungsvermögen (S. 188) mit der Erstarrungsfigur in Übereinstimmung sind.

Als allgemeines Resultat aus allen Versuchen an Metallen kann wohl hervorgehoben werden, dafs es äufserst selten scheint, dafs nicht eine kleine gegenseitige Lösung im festen Zustande stattfindet, also selten die Gemische zu einem Konglomerat der reinen Komponenten erstarren.

Zum Schlufs sei noch bemerkt, dafs die Bestimmung der E. K. der ganzen Serie Legierungen zweier Metalle bei Temperaturen, wo diese teilweise flüssig sind, auch geeignet ist, um die Grenze der flüssigen Phase aufzufinden, da die E. K.-Werte so lange eine kontinuierliche Kurve bilden, als die Legierung eine homogene flüssige Phase bildet. Wird diese Grenze überschritten, dann bleibt die E. K. konstant, solange nicht die Lösung verschwunden ist; und durch diese zweite Grenze wird dann wieder die Zusammensetzung der festen Phase bekannt, welche bei der betreffenden Temperatur neben der flüssigen existieren kann.

Beispiele, dafs auf diese Weise die Grenze der flüssigen Legierungen gefunden wird, liegen bereits in den Versuchen von Lindeck[1]) über die Amalgame von Zn, Cd, Sn, Pb und Ag vor. Er selbst konnte sie jedoch nicht deuten wegen Nichtbeachtung der Phasenlehre. Ebensowenig Jaeger[2]) seine Versuche an Cadmiumamalgamen. Erst die Untersuchung von Byl[3]) über die Cadmiumamalgame, der zu gleicher Zeit ihren Erstarrungstypus und ihr elektromotorisches Verhalten bestimmte, hat die Sachlage aufgeklärt. Jedoch treten hier wieder nicht die reinen Komponenten, sondern Mischkrystalle als feste Phasen auf, daher besprechen wir die Resultate später. So viel geht jedoch bereits daraus hervor,

---

[1]) Wied. Ann. 35, 311 (1888). — [2]) Ibid. 65, 356 (1898). — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 41, 641 (1902).

dafs die Kenntnis der Prinzipien der Phasenlehre unbedingt nötig ist, bevor man die Wirkung galvanischer Elemente verstehen kann, worin Legierungen vorkommen.

Die Arbeit von Reinders (l. c.) giebt die erste Totalübersicht dieser Angelegenheit.

e) Bildungswärme. Eine Methode, die in der letzten Zeit für die Legierungen in Anwendung gekommen ist, ist die Bestimmung der Bildungswärme der festen Legierungen aus den festen Komponenten. Man hat dazu die Differenz der Lösungswärme der erstarrten Legierung und einer Mischung der Komponenten von nämlicher Zusammensetzung, entweder in Quecksilber oder in KBr_3-Lösung bestimmt. Genaue Resultate scheinen nicht so leicht zu erhalten zu sein, und sichere Schlüsse haben sich nur für den Fall ergeben, dafs es eine chemische Verbindung in der Legierung giebt.

f) Andere Methoden. Aufser den vorigen ausführlicher besprochenen Methoden giebt es noch eine gröfsere Anzahl, die entweder nur vereinzelt angewandt wurden, oder deren Ergebnisse weniger sicher sind, und die wir deshalb nur kurz anführen.

Erstens gehört dazu das spezifische Gewicht, dessen Bestimmung vielfach bei Metalllegierungen zur Beurteilung ihrer Konstitution benutzt wurde. Speziell Matthiefsen[1]) und Riche[2]) haben sich damit bemüht. Da jedoch nicht die Densität, sondern das spezifische Volum eine lineare Funktion der Zusammensetzung eines mechanischen Gemisches ist, so hat erst die jüngst von Maey[3]) angestellte Umrechnung der älteren Versuche auf spezifische Volumina eine gute Übersicht der Resultate geschaffen.

Dabei hat sich nun leider gezeigt, wie sehr geringe Abweichungen sogar bei solchen binären Metallgemischen vorkommen, die auch aus anderen Gründen ganz sicher als Konglomerate der reinen Metalle aufzufassen sind. Zweitens hat er ebenso geringe Abweichungen konstatiert an Gemischen, die als eine kon-

[1]) Pogg. Ann. 110, 21 (1860). — [2]) Compt. Rend. 55, 143. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 292 (1901).

tinuierliche Reihe von Mischkrystallen zu betrachten sind; so dafs diese Methode wenig geeignet erscheint, um feste Lösungen von Konglomeraten der zwei Metalle zu unterscheiden. Dagegen traten viele Verbindungen durch erhebliche Volumänderung hervor.

Ebenso sind bisweilen die Ausdehnungskoeffizienten, Härte, Dehnbarkeit, thermoelektrische und magnetische Eigenschaften der Metallgemische zur Aufklärung ihrer Konstitution benutzt worden. Viele Daten und Beschreibungen der Methoden finden sich im Buche: Contrib. Etude Alliages (Note S. 185).

IV. Beispiele.

Nachdem wir im vorigen eine generelle Übersicht der Gleichgewichte zwischen festen und flüssigen Phasen in binären Gemischen, woraus sich nur die beiden Komponenten in fester Form ausscheiden, gegeben und die allgemeinen Methoden besprochen haben, wollen wir jetzt die wichtigsten Beispiele vorführen und teilen dazu die binären Gemische in einige Hauptgruppen.

1. Elemente.

a) Metalle. Wir wenden uns zuerst zu den binären Metallgemischen und erinnern daran, dafs die jetzt zu betrachtenden Gleichgewichte eine homogene flüssige Phase voraussetzen, also vollkommene Mischbarkeit der beiden geschmolzenen Metalle. Wiewohl nun die Metalle eine Gruppe äufserst ähnlicher Stoffe bilden, sind sie doch nicht alle in allen Verhältnissen mischbar.

Alder Wright[1]) untersuchte von folgender Reihe Metalle:

Cu Ag Zn Cd Al Tl Sn Pb Sb Bi,

alle binären Gemische (45 in Anzahl) und fand darunter die Systeme aus Zn mit Tl, Pb, Sb, Bi, und aus Al mit Cd, Pb, Bi beschränkt mischbar. Ebenso wäre es nach Matthiefsen[2]) bei Zn + Hg; während die Erstarrungskurven der Cu—Bi- und Cu—Pb-Gemische, welche von Roberts-Austen[3]) und Heycock

[1]) Journ. chem. Industr. 1890, S. 945. — [2]) Pogg. Ann. 116, 378. — [3]) Second Report Alloys Research Comm. 1893, p. 122 und Fourth Rep. 51.

und Neville[1]) bestimmt wurden, zu derselben Folgerung führen. Dergleichen Systeme kommen erst später zur Besprechung.

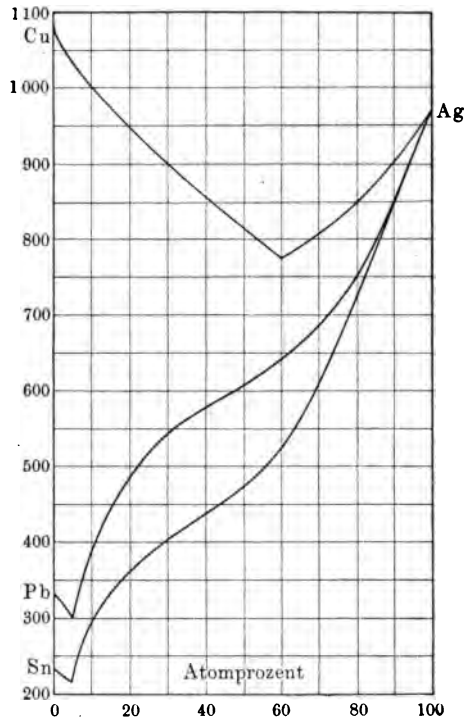
Unter den mischbaren giebt es mehrere, wobei sich als feste Phasen Mischkrystalle und Verbindungen ausscheiden; auch diese bleiben jetzt aufser Betracht. Doch bleibt noch eine ziemlich grofse Zahl übrig, wobei sich nur die beiden Komponenten aus der Schmelze abzuscheiden scheinen und deren Erstarrung also nach dem Schema der Fig. 78 verläuft. Nach diesem Schema wird der Schmelzpunkt jedes Metalles durch das andere erniedrigt bis zu der gemeinsamen Grenze des eutektischen Punktes. Die gegenseitige Erniedrigung der Schmelzpunkte ist wohl ganz sicher gerade bei den Metallgemischen am ehesten beobachtet. Rudberg[2]) stellte zuerst an den Gemischen aus Sn mit Zn, Pb, Bi fest, dafs im allgemeinen jedes Gemisch einen Anfangs- und einen Enderstarrungspunkt hat, sah aber die eutektische Legierung wegen ihres einheitlichen Schmelzpunktes für eine chemische Verbindung an. In allen weiteren Untersuchungen bleibt dieser Gedanke vorherrschend, bis schliefslich Guthrie[3]) 1884 die richtige Betrachtungsweise einführt, nachdem dieselbe bereits früher für die Erstarrung wässeriger Salzlösungen gegeben war (siehe dort). Die richtige Verwertung derselben war jedoch erst möglich, nachdem auch die möglichen Erstarrungsweisen solcher Legierungen, die chemische Verbindungen oder Mischkrystalle ausscheiden, erkannt waren. In derselben Zeit, als diese aus den Gleichgewichtsstudien, die sich an die Phasenlehre knüpften, mit der Zeit immer mehr zum Vorschein traten, fällt der grofse Aufschwung der Untersuchung der Metalllegierungen, speziell in Frankreich und England. Die grofsen Erfolge, welche daraus für das richtige Verständnis der Konstitution der Legierungen hervorgingen, sind in nicht geringem Mafse der sachgemäfsen Benutzung der Prinzipien der Phasenlehre zu danken gewesen.

In folgender Tabelle sind nun die binären Legierungen verzeichnet, welche zwei Erstarrungskurven aufweisen, die in einem eutektischen Punkte zusammenkommen. Sie sind geordnet nach

[1]) Trans. Roy. Soc. 189, 42 (1897). — [2]) Pogg. Ann. 18, 240 (1830). — [3]) Philos. Mag. [5] 17, 462 (1884).

den Gruppen der Tabelle von Mendelejeff, damit später, wenn auch die chemischen Verbindungen und Mischkrystalle aufgeführt sind, die Übersicht des paarweisen Verhaltens der Metalle erleichtert wird. In der Tabelle sind die Schmelzpunkte der beiden Komponenten und die eutektische Temperatur und Konzentration verzeichnet, letztere ausgedrückt in Atomprozenten der schwerer schmelzbaren Komponente *B*. Daneben ist die Literatur angegeben, wo sich Daten über Erstarrungspunkte der ganzen Mischungsreihe befinden. Die erste Ziffer bezieht sich auf die Versuche, die in der Tabelle aufgenommen sind und die weiter in ihrem ganzen Umfange graphisch dargestellt sind in den Figuren 88 bis 90.

Fig. 88.



Es ist unsicher, ob zu dieser Kategorie noch die folgenden Legierungen gehören: Na + Au, Na + Cd, Na + Tl,

deren eutektische Temperaturen und Konzentrationen resp. die folgenden sind:

82° — 3,5 Proz., 95,4° — 0,65 Proz., < 77,8° — > 4,3 Proz.,

während der Schmelzpunkt des Na 97,5° ist. Bei allen diesen Bestimmungen von Heycock und Neville[1]) ist die Erstarrungskurve des schwer schmelzbaren Metalles nicht weiter untersucht,

[1]) Journ. Chem. Soc. 55, 666 (1889) und 73, 716 (1898).

Legierungen mit zwei Erstarrungskurven und einem eutektischen Punkte.

Nr.	Gruppen	Komponenten		Eutektische	
		A	*B*	Temperatur	Konzentration
1	I	Ag 960°	Cu 1081°	778°	40 [1] [2]
2	II	Cd 320°	Zn 418,5°	264°	26,5 [3] [4]
3	IV	Sn 232°	Pb 322°	183°	23 [5] [4] [6] [7] [8] [10]
4	I und IV	Sn 232°	Ag 960°	221°	3,8 [1]
5	"	Pb 328°	Ag 960°	303°	4,4 [1]
6	II und III	Zn 418,5°	Al 654°	381°	11 [3] [4]
7	"	Tl 301°	Cd 321°	203,5°	27,2 [9]
8	II und IV	Sn 232°	Zn 418,5°	198°	16 [3] [4] [10]
9	"	Sn 232°	Cd 318°	178°	31,2 [5]
10	"	Cd 318°	Pb 322°	249°	67,3 [5]
11	II und V	Bi 268°	Cd 318°	149°	55,7 [5] [8]
12	III und IV	Sn 232°	Tl 301°	170,2°	31 [9]
13	IV und V	Sn 232°	Bi 268°	135°	42 [5] [4] [8] [10]
14	"	Pb 326°	Sb 632°	228°	20,5 [4]
15	"	Bi 268°	Pb 322°	125°	43,8 [5] [4] [8]

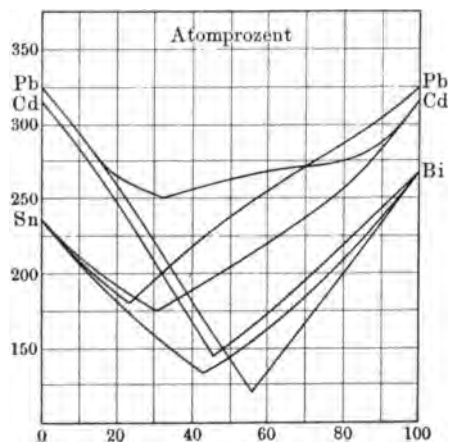
[1]) Heycock and Neville, Trans. Roy. Soc. 189, 25 (1897). — [2]) Roberts Austen, Proc. Roy. Soc. 23, 481 (1874). — [3]) Heycock and Neville, Journ. Chem. Soc. 71, 383 (1897). — [4]) Gautier, Bull. Soc. Enc. 1896 oder Contr, Etud. All. 1901, 93. — [5]) Kapp, Dissert., Königsberg 1901. — [6]) Wiesengrund, Wied. Ann. 52, 777 (1894). — [7]) Weld, Amer. Chem. Journ. 13, 121 (1895). — [8]) Guthrie, l. c. S. 178. — [9]) Kurnakow, Zeitschr. anorg. Chem. 30, 86 (1902). — [10]) Rudberg, l. c. S. 178.

wodurch es unsicher geblieben ist, ob dasselbe noch Verbindungen oder Mischkrystalle bildet.

Diese Unsicherheit besteht nicht bei Bi + Cu, in welchem System nach Austen (l. c. S. 196) in allen Mischungen eine eutektische Temperatur auftritt, die sehr in der Nähe des Schmelzpunktes von Bi liegt. Die unregelmäfsige Gestalt der Cu-Kurve läfst jedoch vermuten, dafs es hier zwei flüssige Phasen giebt. Heycock und Neville neigen auch zu dieser Auffassung. Gautier (l. c.) nimmt dagegen eine Verbindung an.

Weiter sollten hierzu noch die Amalgame von Zn, Sn, Pb, Bi nach Kurnakow[1]) und Fay[2]) gehören, wiewohl die genauere Untersuchung der Sn-Amalgame in meinem Laboratorium eine andere Erstarrungsfigur ergeben hat.

Fig. 89.



b) Resultate. Sehen wir jetzt, welche allgemeinen Resultate sich aus der Betrachtung der vollständig bekannten Erstarrungskurven ergeben.

Ein Blick auf die Figuren zeigt sofort, dafs die Erstarrungskurven nur in einigen wenigen Fällen Gerade sind. Meistens sind sie es nur über eine kleine Strecke nahe am Schmelzpunkt des betreffenden Metalles. Speziell Heycock und Neville[3]) haben sich bemüht, durch sehr sorgfältige Bestimmungen diese Anfänge der Erstarrungskurven soviel wie möglich genau festzulegen, und mit den theoretischen Depressionen der Schmelzpunkte, welche sich aus der Schmelzwärme berechnen

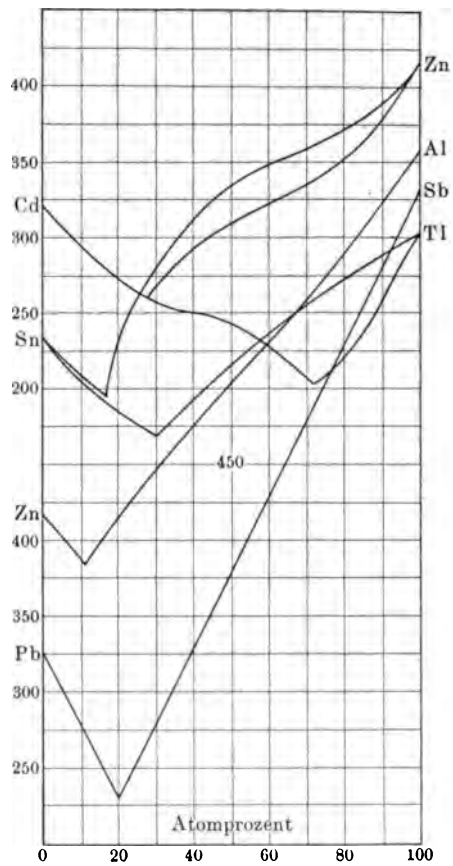
[1]) Journ. Russ. Phys. Chem. Ges., 27. September 1900. — [2]) Amer. Chem. Journ. 25, 230 (1901). — [3]) Siehe aufser den bereits angeführten Abhandlungen noch: Journ. Chem. Soc. 55, 666 (1889); 57, 376 (1890); 61, 911 (1892) und 65, 31 (1894).

lassen, zu vergleichen. Nachstehende Tabelle giebt die theoretischen Atomdepressionen, d. h. die Erniedrigungen für 1 At. des gelösten Metalles auf 99 At. des Lösungsmittels:

Sn	3,0	Tl	6,0
Bi	2,1	Zn	5,1
Cd	4,5	Ag	10,3
Pb	6,5	Cu	11,7.

Sie kamen zum Resultat, dafs die Atomdepressionen, unter der Voraussetzung berechnet, dafs die gelösten Metalle einatomig sind, nie über den theoretischen Wert hinausgehen und öfters nahezu diesem gleich sind. Am besten stimmte dies bei den Lösungsmitteln Zn, Cd, Bi, Sn, auch bei Auflösung vieler anderer Metalle als derjenigen, welche in den in der Tabelle (S. 199) verzeichneten Systemen vorkommen. Bei anderen Lösungsmitteln ist die Abweichung der Depression vom theoretischen Wert, sogar im Anfange, oft sehr bedeutend.

Fig. 90[1]).



Die Kurven, Fig. 88 bis 90, sind so eingetragen, dafs man die Übereinstimmung der Erniedrigungen für dasselbe Lösungsmittel so viel wie möglich übersieht. Die Übereinstimmung in den Kurven für dasselbe Metall geht dort selten weiter als bis

[1]) Die unteren Ziffern der Ordinaten gelten für die Kurven der Systeme Zn + Al und Pb + Sb.

5 und 10 Atom-Prozent der Beimischung. Nur bei den Pb-Kurven mit Cd und Bi geht sie bis 15 Proz. und bei den Cd-Kurven mit Zn und Tl bis 25 Proz.

Diejenigen Kurven, welche gröfsere Ausdehnung haben, werden meistens zuerst konvex zur Abscissenachse, später konkav. Nur einige wenige sind von Anfang an konkav.

Die Abweichung von der geraden Richtung, sowie diejenige der Gerade von der theoretischen Richtung, können durch vielerlei Umstände verursacht werden. Zuerst haben wir die Abweichungen von den Gesetzen der verdünnten Lösungen, welche sicher oberhalb 5 Proz. anfangen und sowohl in einer Änderung der Erstarrungswärme als in einem Hervortreten der physikalischen Beeinflussung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel bestehen. Inwieweit noch etwas von der allgemeinen Gestalt der Erstarrungskurven im Gebiete der gröfseren Konzentrationen zu sagen ist, werden wir § 4, V. sehen.

In zweiter Linie müssen wir einer möglichen Association des gelösten Metalles und Zunahme derselben bei wachsender Konzentration Rechnung tragen. Sie wirkt in der Richtung einer Erhöhung der Lage der Kurve und einer Biegung nach oben.

Eine Bildung verbundener Molekeln aus beiden Metallen wird, je nach der Formel derselben, die Depression vergröfsern oder verkleinern können. Schliefslich kommt noch die Möglichkeit dazu, dafs sich statt der reinen Komponenten Mischkrystalle als feste Phase ausscheiden, was wieder die Lage der Kurven erhöht [siehe sub c].

Folgten die Kurven alle in ihrem ganzen Verlaufe dem Gesetz der Gefrierpunktserniedrigung, so wären die Richtungen aller Kurven vollkommen bestimmt, und es könnten auch die Konzentration und die Temperatur des eutektischen Punktes für jedes binäre System, das nur die Komponenten als feste Phasen bei der Erstarrung liefert, im voraus berechnet werden.

Die grofsen Abweichungen, die wir bereits konstatierten, machen dies vollkommen illusorisch. Vergleicht man jedoch die Legierungen eines Metalles mit einer Serie anderer, dann ergiebt sich, dafs im grofsen und ganzen die eutektische Temperatur

desto niedriger und der Gehalt dieses zweiten Metalles im Eutektikum desto gröfser ist, je niedriger der Schmelzpunkt des zweiten Metalles. Diese Regel bestätigt sich z. B. ganz gut an den Legierungen von Sn mit Bi, Tl, Cd, Pb, Zn, Ag und von Zn mit Sn, Cd, Al. Sie ist eine einfache Folge des Umstandes, dafs, je gröfser die Differenz der Schmelzpunkte der beiden Metalle, um so gröfsere Ausdehnung die Kurve des Metalles mit dem höchsten Schmelzpunkt erlangen kann, bevor sie durch Begegnung der anderen Kurve ihren Endpunkt erreicht.

Liegen dabei die Schmelzpunkte der Komponenten sehr weit auseinander, so kann die Erstarrungskurve des Metalles *A* verschwindend klein werden und der eutektische Punkt fast mit seinem Schmelzpunkt zusammenfallen, das Eutektikum selbst also beinahe aus reinem Metall *A* bestehen. In solchem Falle setzt sich also aus geschmolzener Legierung bei Temperaturerniedrigung bis zum Schmelzpunkt von *A* das Metall *B* fast total ab.

Unter den Systemen, deren Erstarrungskurven in den Figuren gegeben sind, nähern sich Sn + Ag und Pb + Ag am meisten diesem Fall, weil hier bereits eine grofse Verschiedenheit der Schmelzpunkte der Komponenten besteht.

Noch schroffer tritt dieser Fall bei einigen Metallpaaren ein, die später besprochen werden, weil dabei vorübergehend zwei flüssige Schichten auftreten. So enthält die eutektische Legierung von Pb + Cu nach Heycock und Neville (l. c. Seite 196) nur 0,2 Atom-Proz. Cu, und die eutektische Temperatur fällt daher mit dem Schmelzpunkt des Pb fast genau zusammen. Ebenso steht es mit Bi + Cu nach Austen und mit den Seite 200 angeführten Amalgamen schwerer Metalle. Für diese ist mehrfach die ganz geringe Löslichkeit in Quecksilber bei niedriger Temperatur konstatiert[1]) und von Mazzotto[2]) auch eine eutektische Temperatur gefunden, die mit dem Erstarrungspunkt des Quecksilbers praktisch zusammenfällt.

Nach der S. 161 gegebenen Darstellung sollten solche Legierungen für alle Konzentrationen einen Enderstarrungspunkt

[1]) Gouy, Journ. Phys. 4, 320 (1895). — [2]) Atti Inst. Venet. [7] 4 (1892).

zeigen, der dem Erstarrungspunkt der leicht schmelzenden Komponente *A* gleich wäre. Der thermische Effekt der Erstarrung des Eutektikums wird dann in der Richtung der anderen Komponente bis Null abnehmen, und wie weit derselbe beobachtbar ist, wird wohl von der Schmelzwärme von *A* abhängen. Roberts-Austen konnte bei Cu + Pb und Cu + Bi sogar bei 4 Proz. Pb resp. 1 Proz. Bi die Lage des eutektischen Punktes noch feststellen.

Eben dadurch wird bewiesen, daſs sich keine anderen festen Phasen als die beiden Komponenten ausscheiden. Dieser Beweis fehlt noch bei den genannten Amalgamen, weil die Untersuchung der Enderstarrungspunkte nicht weit genug fortgesetzt wurde. Dadurch konnte es sein, daſs sich darunter noch die Existenz chemischer Verbindungen entpuppte (wie bei Sn—Hg möglich ist); denn auch dann befindet sich vielfach das Eutektikum sehr in der Nähe der Komponente *A*.

c) Unterschied von Mischkrystallen. Schwieriger noch ist die Entscheidung, ob und inwieweit Mischkrystalle statt der reinen Komponenten sich beim Erstarren bilden. Fällt der eutektische Punkt praktisch mit dem Schmelzpunkt der Komponente *A* zusammen, so daſs eigentlich nur eine Erstarrungskurve zur Beobachtung kommt, so konnte dieselbe auch die Existenz einer kontinuierlichen Reihe Mischkrystalle zwischen *A* und *B* andeuten, wie wir später sehen werden. Die Entscheidung wäre zu treffen, wenn es gelingt, die Enderstarrungspunkte der ganzen Serie Legierungen zu bestimmen, da dieselbe in diesem Falle auch kontinuierlich sinkt vom Schmelzpunkt von *B* bis zu demjenigen von *A*. Jedoch gelingt diese Bestimmung öfters sehr schlecht, wenn Anfangs- und Enderstarrungspunkte weit auseinander liegen, und in diesem Falle muſs man sich zur Untersuchung der erstarrten Legierungen wenden.

Ist die Existenz eines eutektischen Punktes durch die beiden Erstarrungskurven ganz deutlich angezeigt, so kann nur die Frage bestehen, ob die Legierungen zu einem Konglomerat von reinem *A* mit reinem *B* erstarren, oder ob beiderseits der zweite Bestandteil sich zu einem gewissen Betrage in fester Lösung befindet. In diesem Falle entsteht, statt der Erstarrungsfigur 78,

die hier nochmals angeführt wird, die Fig. 91, die wir erst später bei den Mischkrystallen diskutieren werden. Jetzt sei nur hervorgehoben, dafs darin die Lagen der Punkte F und G den Maximalgehalt von B in fester Lösung in A und umgekehrt angeben und demgemäfs die Reihe der Legierungen, welche als Enderstarrungspunkt die eutektische Temperatur haben, sich nicht weiter ausdehnt als von E bis F und G.

Die Bestimmung der Grenzen der Konzentration der Legierungen, bis zu welchen dieselbe noch an ihren Erstarrungskurven

(Fig. 78, wiederholt.)

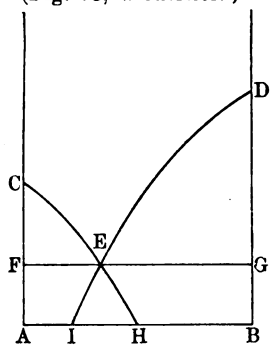
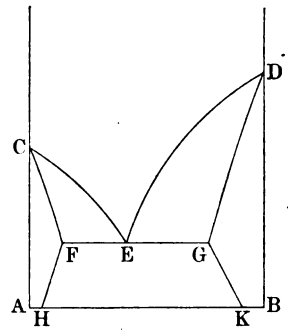


Fig. 91.



die eutektische Temperatur hervortreten lassen, würde also ein Mittel sein können zur Bestimmung der Punkte F und G, Fig. 91. Diese Methode ist in folgender Tabelle (S. 209) mit I bezeichnet. Es versteht sich jedoch, dafs man auf diese Weise leicht auf einen zu grofsen Gehalt an dem Metall, das sich in fester Lösung befindet, schliefst, weil die Temperaturkonstanz beim eutektischen Punkte an Deutlichkeit abnimmt, je mehr man sich von der Zusammensetzung des Punktes E entfernt. Daher ist bis jetzt nur an sehr wenig Legierungen die Frage nach der Existenz von Mischkrystallen im Eutektikum auf diese Weise gelöst.

Viel schärfere Resultate würde eine dilatometrische Bestimmung der Grenzen F und G der eutektischen Linie geben können, wenn nicht die meisten eutektischen Temperaturen für diesen Zweck zu hoch gelegen wären. Diese Methode sei mit II bezeichnet. Die Bestimmung der Leitfähigkeit und der Dichte der erstarrenden oder erstarrten Legierungen hat keine sicheren Re-

sultate geben können (siehe S. 188 und 195). Dagegen sind einige der sichersten Resultate mittels der Bestimmung der elektromotorischen Kraft (Methode III) abgeleitet worden; wiewohl meistens bei sehr viel niedrigeren Temperaturen als den eutektischen. Da wir später sehen werden, daſs meistens die Grenzen von Mischkrystallen wie F und G bei Temperaturerniedrigung bedeutend auseinander gehen (Kurven FH und GK, Fig. 91), so kann diese Methode zu Grenzen der Mischbarkeit führen, die viel niedriger sind als diejenigen, welche für die eutektische Temperatur gelten[1]).

Dasselbe gilt für die Anwendung der mikrographischen Methode (IV), welche aus einer anderen Ursache zu hohe Werte für die Beimischungen in fester Lösung geben kann, weil es nämlich hier gilt, zu beobachten, bei welchem Gehalt das Eutektikum sichtbar wird.

Die Methode der Bestimmung der Bildungswärme der festen Legierungen hat bis jetzt wenig Nutzen getragen, um zu entscheiden, ob ein Konglomerat reiner Metalle oder zweier fester Lösungen vorliegt. Erstens sind viel zu wenig Legierungen dieser Art untersucht; zweitens in viel zu geringer Anzahl von Mischungsverhältnissen. Von den in der Tabelle verzeichneten Systemen liegen nur folgende Bestimmungen vor:

Die Q-Werte geben die entwickelte Wärme in Grammkalorien bei der Bildung von 1 g-Atom der Legierung. Ihre Genauigkeit ist so klein, daſs eine Unsicherheit von ein paar hundert Kalorien bestehen kann.

Stellt man die Werte graphisch dar, so zeigen sie sich für die zweite und vierte Reihe so unregelmäſsig, daſs daraus gar keine Schlüsse zu ziehen sind. Die beiden anderen werden in Fig. 92 dargestellt. Hätten sie[2]) eine reelle Bedeutung, so würde man daraus schlieſsen können, das Pb unter Wärmeentwicklung

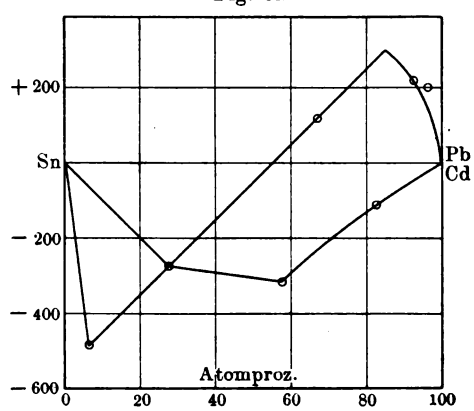
---

[1]) Daneben besteht die Möglichkeit, daſs in der erstarrten Masse eine chemische Verbindung zu stande kommt. — [2]) Man könnte noch die Frage aufwerfen, ob die äuſserst feine Verteilung der beiden Metalle im Eutektikum nicht bereits eine Vergröſserung ihrer Energie mitbringe, wodurch sich die geringen negativen Bildungswärmen erklären lieſsen.

Sn + Pb		Sn + Zn		Sn + Cd		Zn + Al	
At.-Proz. Sn	Q	At.-Proz. Zn	Q	At.-Proz. Cd	Q	At.-Proz. Al	Q
3,5	+ 204[1])	14,1	— 677[1])	26,3	— 267[2])	81,2	— 4515[3])
8	+ 219	32,7	— 299[2])	56,0	— 304	80	— 174
32	+ 143	62,6	— 799	82,5	— 102	75	+ 514
74	— 270	83,6	— 326			63,4	+ 963
94	— 483	90,8	— 457			50	+ 420
						40	+ 115
						33,3	— 210
						25	+ 848

bis zu etwa 12 At.-Proz. Sn, und Sn unter Wärmeabsorption etwa 6 At.-Proz. Pb in fester Lösung aufnimmt. Die mittlere Gerade sollte dann die Bildungswärmen der intermediären Legierungen darstellen, weil sie Konglomerate der genannten festen Lösungen wären. Bei Sn—Cd liegen die bestimmten Punkte ungünstiger, um einen derartigen Schluſs zu ziehen. Jedenfalls würde man auf wenigstens 26 At.-Proz. Cd in Sn und auf 44 At.-Proz. Sn in Cd. schlieſsen müssen. Diese Werte kommen ganz und gar nicht mit den Schlufsfolgerungen aus anderen Methoden überein, so daſs ich dieselben in der nachfolgenden Tabelle nicht aufgenommen habe.

Fig. 92.



Die Absonderung der Krystalle von der flüssigen Phase und

[1]) Tayler, Phil. Mag. [5] 50, 43 (1900). Die Zeichen seiner Werte sind alle im Original verkehrt angegeben. — [2]) Herschkowitsch, Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 160 (1898). — [3]) Louguinine u. Schukarew, Arch. Sc. Phys. Nat. Génève [4] 13, 5 (1902). Sie meinen, daſs Al_5Zn eine endotherme Verbindung sei. Die Schmelzkurve giebt dafür gar keine Andeutung.

eventuell die Korrektur für die beigemischte Mutterlauge mit Hilfe eines dritten Metalles (S. 184) gelingt wegen der Höhe der meisten Temperaturen auch nur selten mit befriedigender Genauigkeit. Etwas leichter ist die Anwendung einer indirekten Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung binärer fester Phasen, durch Hinzufügung einer dritten Komponente und Analyse mehrerer Lösungen. Diese Methode (V) kann erst bei den Systemen dreier Komponenten besprochen werden, ist aber vor kurzem auf Metallsysteme angewandt worden.

Schliefslich kommt noch die Gestalt der Erstarrungskurven in Betracht. Wie wir später sehen werden, ist die Erniedrigung des Schmelzpunktes in einer verdünnten Lösung vom Gehalte x_1, aus welcher sich nicht das reine Lösungsmittel, sondern Mischkrystalle der Konzentration x_2 abscheiden, nicht proportional an x_1, sondern an $x_1 - x_2$. Deshalb bewirkt die Bildung von Mischkrystallen eine kleinere Depression. Da jedoch mehrere andere Ursachen (S. 202) in derselben Richtung wirken, deutet eine zu kleine Depression höchstens die Möglichkeit der Bildung von Mischkrystallen an, läfst aber jedenfalls über die Konzentration derselben unsicher. In folgender Tabelle, worin die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Daten vereinigt sind, sind daher die aus den Schmelzkurven abgeleiteten Andeutungen (VI) nur mit + verzeichnet, wenn eine zu kleine Depression vorhanden ist.

Aus dieser Tabelle läfst sich der Schluſs ziehen, daſs fast immer eine geringe oder deutliche Mischung im festen Zustande stattfindet; über ihren Betrag jedoch herrscht grofse Unsicherheit, und die Methoden I, II, VI, die in der Nähe der eutektischen Temperatur angewandt werden, geben im allgemeinen die höchsten Werte.

d) Saigerung (Liquation). Von alten Zeiten hat man in der Metallurgie die Erscheinungen beim Erhitzen und Abkühlen der Metallgemische zu deren Trennung zu benutzen gewufst. Es gehören dazu sowohl die Trennung geschmolzener Gemische in zwei flüssige Schichten, als — was uns jetzt interessiert — die teilweise Verflüssigung oder teilweise Erstarrung.

Andeutungen über Mischkrystalle in eutektischen Legierungen.

Nr. der Tabelle Seite 199	Komponenten		Feste Mischung		Methode und Beobachter
	A	*B*	*B* in *A*	*A* in *B*	
			in Atom-Prozent		
13	Sn	Bi	10	—	I Kapp
			Spur	Spur	III Shepherd
			0	—	V „
			+	0	VI Heycock u. Neville
9	Sn	Cd	8	—	II Stoffel[1])
			3	0	III Herschkowitsch
			+	0	VI Heycock u. Neville
12	Sn	Tl	0	+	VI Kurnakow
3	Sn	Pb	—	10	I Kapp
			0	—	V Shepherd
			+	+ +	VI Heycock u. Neville
8	Sn	Zn	3,5	6	III Herschkowitsch
			+	0	VI Heycock u. Neville
4	Sn	Ag[2])	0	?	VI „ „ „
11	Bi	Cd	0	0	III Herschkowitsch
			0	0	VI Heycock u. Neville
15	Bi	Pb	10	10	III Shepherd
			4	5	V „
			0	+	VI Heycock u. Neville
7	Cd	Tl	0	+	VI Kurnakow
10	Cd	Pb	—	10	I Kapp
			0	4	III Herschkowitsch
			0	+	VI Heycock u. Neville
2	Cd	Zn	+	+	VI „ „ „
14	Pb	Sb	+	—	VI „ „ „
5	Pb	Ag	0	?	VI „ „ „
6	Zn	Al	+	—	VI „ „ „
1	Ag	Cu	1	1	VI Osmond[3])
			?	?	III Herschkowitsch
			+	+	VI Heycock u. Neville

[1]) Dissertation. Amsterdam 1903. — [2]) Nach Herschkowitsch weist die EK auf die Existenz einer Verbindung Ag_4Sn, nach Maey die Dichte auf Ag_3Sn in der erstarrten Masse bei 15°. Behrens nimmt noch mehrere Verbindungen an. Charpy glaubt an Mischkrystalle. — [3]) Compt. rend. **124**, 1094, 1234 (1897).

Auf teilweiser Verflüssigung beruht die Reinigung von Kupfer und anderen schwerer schmelzbaren N vorsichtiges Ausschmelzen bei der niedrigst mög ratur. Es ist dieses natürlich nichts anderes als die A des Blei-Eutektikums, welches ziemlich wenig von schmelzbaren Beimischungen enthält.

Umgekehrt besteht der Prozefs des Pattinsonieren haltigen Bleies im Ausfrierenlassen von Blei, wodurch gehalt der restierenden flüssigen Legierung sich anrei Tabelle Seite 199, Nr. 5 kann diese Anreicherung 4,4 At.-Proz. oder 2,6 Gew.-Proz. Ag fortgehen, wenn ratur sich bis 303° erniedrigt, weil dann der eutek erreicht ist. In der Praxis geht man natürlich nicht

Ebenso wird Saigerung oder Liquation die ungl Verteilung der Bestandteile in einer vollkommen erst gierung genannt. Es findet sich in der Literatur e Menge von Beobachtungen darüber[1]), welche meist em sammelt wurden und deren richtige Deutung nur mö wird bei völliger Kenntnis der Erstarrungsschemata der be Gemische. Viele Erklärungsversuche leiden an dem Übelst man die erst in der letzten Zeit erworbenen Kenntnisse Unterschiede in den Erstarrungsarten, welche mit der N festen Phasen (Komponenten, Verbindungen oder Mischk zusammenhängen, nicht zu würdigen gewufst hat[2]). Besch wir uns auf die Betrachtung der Systeme, die nur zw starrungskurven aufweisen, die im eutektischen Punkte end hat man nur bei Erstarrung einer Legierung von der K tration dieses Punktes die Sicherheit, dafs vollkommene H genität nach dem Erstarren bestehen wird. So fand Le durch praktische Versuche unter den Cu—Ag-Legierungen jenige mit 72 Gew.-Proz. Ag als die einzige, welche homoge

[1]) Viele Beispiele finden sich bei Roberts Austen: Introd. St Metallurgy. 4th Edition. 1898, S. 82 ff. — [2]) So hat man vielfach u sehen, dafs keine Saigerung einzutreten braucht, wenn man Legierun abkühlt, die zu homogenen Mischkrystallen erstarren (wie Ag + Au). [3]) Ann. chim. phys. [3] 36, 193 (1852).

starrte, und eben diese erwies sich später als die eutektische. Osmond (l. c. und S. 163) hat auf mikrographischem Wege die aufserordentlich grofse Homogenität dieser Mischung erwiesen, worin nur bei 1000facher Vergröfserung die beiden Elemente nachgewiesen werden können. Bei vielen anderen Eutektika hat Charpy[1]) dasselbe gethan, und durch diese Untersuchungen hat sich auf natürlichem Wege erklärt, weshalb man die Eutektika früher für Verbindungen halten konnte. Jedoch mufs hervorgehoben werden, dafs diese Homogenität nur erhalten werden kann, wenn bei der eutektischen Temperatur die Metalle im richtigen Augenblick beide zu krystallisieren anfangen. Dafs dies nicht immer selbstredend ist, hat R. Austen[2]) bei Sn—Pb erwiesen, wo beide Erstarrungskurven eine Strecke unterhalb der eutektischen Temperatur fortgesetzt werden konnten, weil das zweite Metall zeitweise übersättigt blieb.

Jede andere Mischung als die eutektische kann aber nie einheitlich erstarren. Es wird sich jedesmal zuerst das Metall ausscheiden, dessen Gehalt in der benutzten Mischung gröfser ist als in der eutektischen, und das andere wird sich daher in der eutektischen Mutterlauge anhäufen, die zuletzt erstarrt.

Man findet jedoch öfters die Meinung ausgesprochen, als ob das sich im Rest anhäufende Metall die Beimischung, also der zu geringerem Betrag anwesende Bestandteil, ist. Dabei wird dann übersehen, dafs die Zusammensetzung des Eutektikums mafsgebend ist. Liegt dieselbe sehr einseitig, wie z. B. bei Pb + Ag (Fig. 88), so häuft sich bei sehr geringem Ag-Gehalt zwar das Silber im letzten flüssigen Rest an, bei etwas gröfserem, jedoch noch sehr kleinem Gehalt, dagegen umgekehrt das Blei.

In den meisten Fällen wird die Erstarrung einer in eine Form gegossenen Legierung von aufsen stattfinden, die erste Abscheidung also in der äufseren Zone, das andere Metall in der mittleren sich anhäufen. Daher werden gröfsere gegossene Gegenstände meistens die Unreinheiten im innern und am oberen Ende enthalten, und daher wird letzteres oft beseitigt.

[1]) Contrib. Etud. Alliages, S. 119 bis 157. — [2]) Proc. Roy. Soc. 63, 447 (1898).

Jedoch ist hier bisweilen auch das Umgekehrte beobachtet, und sogar mit völliger Sicherheit bei Ag—Cu-Legierungen. Bei einem geringeren Ag-Gehalt, als dem Eutektikum entspricht, beobachtet[1]) man eine kleine Ag-Anhäufung (einzelne Zehntelprozent) an der Aufsenseite und bei einem gröfseren Ag-Gehalt eine kleine Cu-Anhäufung von aufsen. Behrens[2]) sucht die Erklärung dafür in einer dichteren Verzweigung der Krystallite, die an der äufseren Seite entstehen, nach der Mitte hin.

Noch andere Umstände können hierbei ihren Einfluſs geltend machen, so das spezifische Gewicht der ersten festen Abscheidung, welches in einigen Legierungen kleiner ist als dasjenige der flüssigen Mutterlauge. Weiter hängt viel von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab. Bei rascher Abkühlung nicht zu groſs und dick gegossener Massen kann die erstarrte Legierung beinahe homogen sein, bei Münzbarren z. B. so, daſs die Differenzen unterhalb der zulässigen Grenze liegen.

e) Metalloide. Systeme zweier Metalloide, aus deren flüssigen Mischungen sich beide unverändert ausscheiden, sind nicht mit Sicherheit bekannt. Die meisten Metalloide geben je paarweise chemische Verbindungen, meist ziemlich fester Natur; nur einige wenige geben untereinander Mischkrystalle: wie S + Se, Br + J und wahrscheinlich Br + Cl.

Liegt die Bildungstemperatur der Verbindungen in der Nähe ihrer Schmelzpunkte (wie bei P, As und S mit den Halogenen und bei diesen untereinander, so lassen sich aus den freien Elementen im flüssigen Zustande keine anderen Mischungen darstellen als solche, worin diese Verbindungen, eventuell teilweise dissoziiert, enthalten sind. In solchem Falle scheiden dieselben (oder eventuell Mischkrystalle) sich auch bei der Abkühlung aus, und es besteht daher nicht die Möglichkeit, daſs sich die beiden Elemente nebeneinander ausscheiden.

Die Schmelzpunkte der stabilsten Verbindungen liegen dagegen meistens weit niedriger als ihre Bildungstemperaturen

[1]) Roberts Austen, Proc. Roy. Soc. 23, 481 (1875) und Hoitsema, Verslag Munt, Utrecht 1901. — [2]) Das mikroskopische Gefüge der Metalle, S. 44.

(viele Verbindungen mit H, O, S). Diese Verbindungen sind dann in der Nähe ihrer Schmelzpunkte derart stabil, dafs sie als besondere Komponenten bei den Untersuchungen der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen festen und flüssigen Phasen (siehe erstes Heft, S. 17 u. f.) müssen in Betracht gezogen werden. So würde z. B. die Untersuchung des Systems $H_2 + O_2$ sich bei Betrachtung der stabilen Gleichgewichte zergliedern in die zwei gesonderten Systeme $H_2 + H_2O$ und $H_2O + O_2$. Daneben liefse sich dann jedoch die Erstarrung anderer flüssiger Mischungen betrachten, welche direkt aus den beiden Elementen gebildet werden konnten, ohne dafs darin (wegen ihrer niedrigen Temperatur) die Bildung der Verbindung einträte. Aus solchen Mischungen würden sich dann die beiden Elemente im freien Zustande fest ausscheiden. So wird es vermutlich wohl sein bei der Vermischung von flüssigem H_2 mit O_2, N_2, Cl_2 [1]), A, u. s. w. In allen diesen Fällen wird man also eine eutektische Temperatur bekommen [2]), und vielleicht kann dieselbe nützlich sein, um noch eine etwas gröfsere Annäherung an den absoluten Nullpunkt zu erreichen, als bis jetzt mit den einzelnen Elementen möglich war.

Das einzige Beispiel, wo eine eutektische Temperatur bei zwei Metalloiden aufgefunden ist, hat das System aus gelbem Phosphor und Schwefel geliefert [3]). Jedoch hat eine erneute Untersuchung [4]) gezeigt, dafs sich hier beiderseits Mischkrystalle bei der Erstarrung ausscheiden, daher kommt das System später zur Besprechung.

Liegt der Schmelzpunkt des einen Elementes oder beider etwas höher, so kann man bei der Bildung einzelner flüssiger Gemische vielleicht schon in das Temperaturgebiet gelangen, wo Verbindung eintritt. In solchen Fällen gehört das betrachtete System teilweise zu den Systemen zweier Komponenten, teilweise zu den

[1]) Nach Moissan, Compt. rend. 136, 641 (1903), ist es nicht möglich bei H_2 und F_2, weil sogar festes Fluor und flüssiger Wasserstoff bei -250^0 noch heftig reagieren. — [2]) Vielleicht nach vorhergehender Bildung zweier flüssiger Schichten, wenn die Elemente nicht in allen Verhältnissen mischbar wären. Auch hierüber sind unsere Kenntnisse noch sehr lückenhaft. — [3]) Helff, Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 217 (1893). — [4]) Boulouch, Compt. rend. 135, 165 (1902).

komplizierteren. Am Schlusse des zweiten Buches werden wir diesen Erscheinungen eine besondere Betrachtung widmen.

Das genannte System aus gelbem P und S gehört auch hierzu, da die flüssigen Gemische oberhalb 100° in Reaktion treten.

f) Metalle und Metalloide. Das Vorhergehende gilt auch für diese Systeme. Da beim Zusammentreten eines Metalloids mit einem flüssigen Metall fast immer Reaktion eintritt, unter Bildung einer oder mehrerer Verbindungen, so liegt bei diesen Systemen fast gar keine Möglichkeit vor, dafs jemals ein Metall und ein Metalloid aus gemischter Lösung sich nebeneinander ausscheiden.

Jedoch hat die genauere Untersuchung dieser Verhältnisse in fast keinem einzigen Falle stattgefunden. Genauere Untersuchung aller Mischungsverhältnisse von Metalloiden untereinander und von Metallen mit Metalloiden, mit in Betrachtziehung der Phasengleichgewichte, ist daher ein viel versprechendes Problem, dessen Aufklärung neues Licht auf die Genesis unserer bekanntesten und stabilsten chemischen Verbindungen werfen wird.

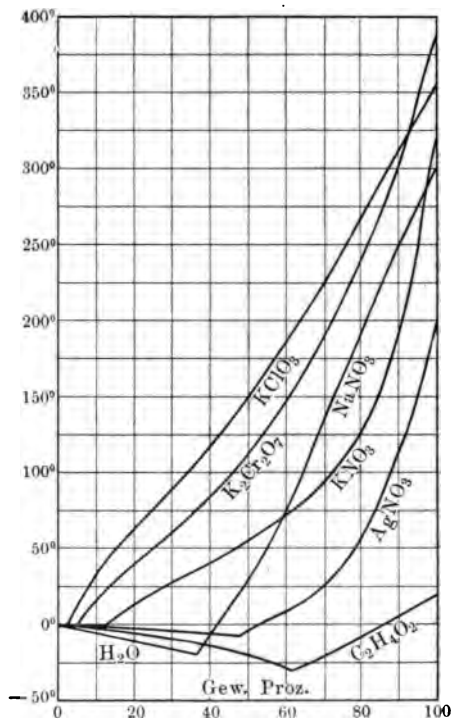
2. Salze und Wasser.

a) Eiskurve und Salzkurve. In zweiter Linie besprechen wir die Systeme, in denen Wasser die eine Komponente ist. Weil Wasser das gebräuchlichste Lösungsmittel ist, ist diese Kategorie sehr umfangreich. Als zweite Komponente kommen nur solche Körper in Betracht, welche sich im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen mit Wasser mischen und zweitens damit keine Verbindung eingehen. Da wir bis jetzt über die Körper, welche in der einen oder anderen Hinsicht eine Ausnahme bilden, noch nicht einmal orientiert sind, ist hierüber nichts Allgemeines zu sagen.

Von allen wässerigen Gemischen besprechen wir zuerst diejenigen, worin die zweite Komponente ein Salz, Säure oder Base ist. Genügen diese den obigen Bedingungen, so haben wir natürlich wieder zwei Erstarrungs- oder Lösungskurven zu erwarten, die sich in einem eutektischen Punkte begegnen: die Eiskurve und die Salzkurve.

In der Fig. 93 sind einige Beispiele gegeben, nämlich von den Systemen aus H_2O mit Essigsäure, $AgNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3 $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$, wo beide Kurven vom eutektischen Punkte bis zu den Schmelzpunkten der reinen Komponenten sich ausdehnen. Bei den wässerigen Gemischen wurde in früheren Zeiten nur ein gröfserer oder kleinerer Teil der Löslichkeitskurve des in Wasser gelösten Stoffes bestimmt, und später auch vielfach ein Teil der Gefrierpunkts- oder Eiskurve, speciell nach der Einführung der Theorie der verdünnten Lösungen. Dann kam dazu die Bestimmung des Schnittpunktes beider Kurven, aber nur in wenigen Fällen ist die Salzkurve bis zu ihrem oberen Endpunkt bestimmt worden.

Fig. 93.



Daran hatte hauptsächlich der einseitige Gesichtspunkt schuld, nach welchem man eine Salzlösung nur als eine Lösung von Salz in Wasser betrachtete, wodurch der Gedanke fern lag, diese Löslichkeit auch nach Temperaturen zu verfolgen, die sich dem Schmelzpunkte des Salzes näherten. Eine zweite Ursache war in dem Umstande gelegen, dafs die gesättigten Lösungen sehr vieler Salze bereits ihren Siedepunkt erreichen bei Temperaturen, die noch sehr weit von ihrem Schmelzpunkt entfernt sind. Diese Temperatur war der natürliche Endpunkt der Löslichkeitskurve, solange man in offenen Gefäfsen arbeitete. Ein erster Schritt in der gewünschten Richtung war daher der Versuch von Tilden und

Shenstone[1]), die Löslichkeitsbestimmungen auf höhere Temperaturen auszudehnen durch Arbeiten in verschlossenen Röhren.

Sie kamen dadurch bereits zu der Einsicht, dafs die Zunahme der Löslichkeit einigen Zusammenhang mit der Schmelzbarkeit hat. Im folgenden Jahre brachte zuerst Guthrie[2]) die Sache zu völliger Klarheit, als er zeigte, dafs die Löslichkeitskurve des KNO_3 (Fig. 93) völlig kontinuierlich bis zu seinem Schmelzpunkte sich fortsetzt. Er selbst sagt: „these results are striking and important. The phenomenon of fusion per se is continuous with and nothing more than an extreme case of liquefaction by solution". Er hebt auch mit Nachdruck hervor, dafs man in der Nähe des Schmelzpunktes die Lösung mit viel mehr Recht eine solche von H_2O in KNO_3 als umgekehrt nennen könnte. Zu gleicher Zeit kehrte er auch für diese Lösungen die Bestimmungsmethode um, indem er in geschlossenem Rohr eine bestimmte Mischung zusammenschmolz und die Temperatur der anfangenden Krystallisation bestimmte und durch Hin- und Hergehen genau festlegte. Damit war die für höhere Temperaturen und Drucke einzig brauchbare Methode geschaffen.

Nachher hat Étard eine umfassende Reihe Arbeiten in dieser Richtung geliefert, die er später resumiert hat[3]). Die Zuverlässigkeit seiner Daten läfst leider viel zu wünschen übrig, wie sich bei späterer Wiederholung einzelner Bestimmungen durch andere Autoren ergeben hat. Die Kurven für $AgNO_3$, $NaNO_3$, $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$ in Fig. 93 sind nach seinen Angaben konstruiert[4]). Daneben hat er eine grofse Anzahl Kurven teilweise noch viel schwerer schmelzbarer Salze wie $HgCl_2$, CdJ_2, BaN_2O_6, KJ, KBr, KCl, NaBr nur so weit untersucht, bis die Verlängerung des letzten Kurventeiles durch ihren Schmelzpunkt ging, weil er der Meinung ist, dafs der letzte Kurventeil immer gerade ist, auch wenn die niedrigeren Teile gekrümmt sind. Dieser Umstand

---

[1]) Phil. Trans. Roy. Soc. **175**, 23 (1885). Die Mitteilung ist von 1883. — [2]) Philos. Magaz. [5] **18**, 105 (1884). — [3]) Ann. Chim. Phys. [7] **2**, 503 (1894). Die meisten Kurven sind wiedergegeben im Referat: Zeitschr. f. physik. Chem. **15**, 506. — [4]) Die Kurven für $AgNO_3$ und KNO_3 bestehen eigentlich aus zwei Stücken. Hierüber Näheres in § 5.

wäre jedoch nur erfüllt, wenn man die Konzentration in Gewichtsprozenten des Gesamtgewichts der Lösung ausdrückt. Bei den Salzkurven der Fig. 93, die auf diese Weise dargestellt sind, kommt dies nicht besonders klar zum Vorschein. Bei den höher schmelzenden Salzen springt es mehr ins Auge, doch fehlen eben die Bestimmungen, um das hypothetische Stück zu verifizieren.

Jedenfalls ist es nützlich gewesen, dafs Etard Nachdruck darauf gelegt hat, die Löslichkeit auf das Gewicht der Lösung und nicht des Wassers zu beziehen, weil sonst die Kurve bis ins Unendliche fortläuft. In allen Fällen, wo der letzte Teil der bestimmten Kurve ungefähr nach dem Schmelzpunkt gerichtet ist, ist jedenfalls die Wahrscheinlichkeit grofs, dafs die Kurve ohne Unterbrechung fortzusetzen wäre, also die Mischbarkeit von geschmolzenem Salz und Wasser bei höheren Temperaturen vollkommen ist.

Durch qualitative Versuche habe ich[1]) dies auch für NH_4NO_3, NH_4HSO_4, $KHSO_4$, $HgBr_2$ festgestellt. Alle diese Salze werden also eine Erstarrungs- oder Lösungskurve geben, die im Schmelzpunkte endet. Ob dies auch der Fall sein wird mit den vielen anhydrischen Salzen, die nur bei sehr hohen Temperaturen schmelzen und bei 0 bis 100° noch nahezu unlöslich sind, ist zweifelhaft. Guthrie zog wohl aus seiner Entdeckung der totalen Löslichkeitskurve von KNO_3 den Schlufs[2]), dafs höchst wahrscheinlich sogar solche refraktäre Stoffe wie die Silikate sich in äufserst wenig Wasser nahe an ihrem Schmelzpunkte lösen würden; doch hat er dabei die Möglichkeit übersehen, dafs diese Lösungen sich nicht kontinuierlich bis zu der gewöhnlichen Temperatur würden fortsetzen lassen, weil eine Zerlegung in zwei flüssige Schichten dazwischen trat oder eine Unterbrechung in der kritischen Gegend stattfände (siehe § 4, VI).

b) Kryohydratischer Punkt. Die beiden Kurven begegnen sich im eutektischen Punkt, der bei den Systemen aus Wasser und Salzen gewöhnlich der „kryohydratische Punkt“ genannt wird.

[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 8, 267 (1889). — [2]) l. c., S. 117. Auch dieser Schlufs kommt bereits bei Guldberg vor, siehe Ostw. Klass. 141, 29.

Guthrie[1]), der eine grofse Menge dieser Punkte bestimmte, war nämlich der Meinung, dafs, während die salzärmeren Lösungen beim Abkühlen Eis abscheiden und die salzreicheren Salz, eine Lösung, wie sie durch den Schnittpunkt der beiden Kurven angegeben wird, zu einer bestimmten Verbindung, Kryohydrat, erstarrt. Er gründete diese Meinung auf die konstante Zusammensetzung und den einheitlichen Schmelzpunkt desselben, und weiter darauf, dafs alle Kryohydrate immer als opake Massen erstarren, die ein von Eis und Salz verschiedenes Aussehen haben. Diese Auffassung war ein entschiedener Rückschritt. Denn Rüdorff[2]) und de Coppet[3]) hatten bereits früher mit einer Klarheit, die nichts zu wünschen übrig liefs, den kryohydratischen Punkt, den sie „Gefrierpunkt der gesättigten Lösung" nannten, als den Schnittpunkt der Eis- und Salzkurve erkannt. Sie hatten gezeigt[4]), wie bei sorgfältiger Arbeit beide Kurven noch eine Strecke darunter (siehe Fig. 78) fortzusetzen waren, wenn in der gesättigten Salzlösung die Eisausscheidung, in der teilweise zu Eis erstarrten Lösung die Salzbildung ausblieb. Sie zeigten, wie man in einer gegenseitig übersättigten Lösung (also innerhalb *IEH* in Fig. 78 gelegen) nach Belieben Eis oder Salz zur Ausscheidung bringen konnte, und dafs bei Berührung mit beiden Krystallarten die totale Erstarrung erfolgte. In Übereinstimmung hiermit hatten sie die fest gewordene Masse als ein Gemisch aufgefafst, worin die beiden Krystalle sich nebeneinander befinden.

Bisweilen, zumal bei langsamer Abkühlung, sahen sie dann auch die Krystallarten teilweise gesondert. Dafs das gleichzeitige Erstarren zweier Bestandteile die Erkennung beider sehr erschwert, hat später die Metallographie (siehe S. 184) an vielen metallischen Eutektika erwiesen, jedoch hat Ponsot[5]) in den Kryohydraten von $KMnO_4$ und $K_2Cr_2O_7$ mikroskopisch die beiden Krystallarten nachgewiesen.

de Coppet hat später noch[6]) durch sehr genaue Versuche

[1]) Philos. Magaz. [4] 49, 1, 269 ff. (1875 bis 1876). — [2]) Pogg. Ann. 122, 337 (1864). — [3]) Bull. Soc. Vaudoise Sc. Nat. [2] 11, 1, (1871). — [4]) Rüdorff, Pogg. Ann. 116, 55 (1862); de Coppet, Ann. Chim. Phys. [4] 23, 373. — [5]) Bull. Soc. Chim. [3] 13, 312. — [6]) Ann. Chim. Phys. [7] 16, 275 (1899).

am Kryohydrat der Essigsäure (siehe die Kurven des Systems in Fig. 93) gefunden, dafs bei langsamem Aufschmelzen desselben die beiden Krystallarten, das Eis oben, die Essigsäure unten, getrennt zum Vorschein treten. Dafs dies bei den Kryohydraten der Salze so viel weniger leicht sichtbar wird, liegt wohl in dem Umstande, dafs darin das Eis so stark überwiegt. Auch werden grofse Unterschiede im spezifischen Gewicht die Trennung befördern[1]). Unabhängig von Rüdorff und de Coppet, doch viel später als sie, hat Pfaundler[2]) gegenüber Guthrie die Ansicht verteidigt, dafs die Kryohydrate keine chemischen Verbindungen seien, und seinen Schüler Offer[3]) veranlafst, zu untersuchen, ob ein Energieunterschied besteht zwischen einem Kryohydrat und einem mechanischen Gemenge von Eis und Salz im nämlichen Verhältnis. Er bestimmte dazu die Lösungswärme beider in Wasser und fand folgende Temperaturerniedrigungen:

	KNO_3	$NaCl$	$KClO_3$	K_2JO_4
Kryohydrat	5,75 6,26	3,81 4,79	6,15 5,94	5,68
Gemenge	5,70 6,29	3,73 4,81	6,14 5,98	5,70

Er schlofs daraus, dafs die untersuchten Kryohydrate sich kalorimetrisch wie Gemenge verhalten. Auf dilatometrischem Wege konnte er nicht so gute Übereinstimmung bekommen.

Auch die Zusammensetzung der sogenannten Kryohydrate ist ein wichtiger Grund gegen die Annahme, dafs sie Verbindungen seien; denn das Verhältnis ist fast niemals ein einfaches, und die Anzahl Mol. H_2O auf 1 Mol. Salz ist vielfach ungeheuer grofs. Man sieht das sofort in nachstehender Tabelle, welche einen Teil der Resultate von Guthrie, die sehr genauen von de Coppet[4]) und einzelne von Pickering[5]), enthält, die Konzentration ausgedrückt in Mol.-Proz. Salz auf 100 Mol. Lösung:

[1]) So sah van Eyk bei Erstarrung eines geschmolzenen Gemisches von KNO_3 und $TlNO_3$ im eutektischen Punkte das KNO_3 oben, das $TlNO_3$ unten sich abscheiden. Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 434 (1899). — [2]) Berl. Ber. 10, 2223 (1877). — [3]) Wien. Akad. Sitz. 81, 1058 (1880). — [4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 239 (1897). — [5]) Journ. Chem. Soc. 67, 664 (1895).

	Salz	Schmelzpunkte	Eutektische	
			Temperatur Grad	Konzentration
G	$HgCl_2$	265	— 0,2	0,02
G	$KClO_3$	355	— 0,5	0,45
C	BaN_2O_6	593	— 0,7	0,30
G	$K_2Cr_2O_7$	385	— 1,0	0,34
G	K_2SO_4	1050	— 1,2	0,87
C	KNO_3	337	— 2,85	1,9
C	PbN_2O_6	—	— 2,7	1,9
C	SrN_2O_6	645	— 5,75	2,7
G	$AgNO_3$	209	— 7,5	8,3
C	KCl	730	— 11,1	5,6
C	K_2CrO_4	—	— 11,3	5,1
G	KBr	703	— 13	6,6
C	NH_4Cl	—	— 15,8	7,2
G	NH_4Br	—	— 17	8,2
C	NH_4NO_3	165	— 17,35	13,6
C	$NaNO_3$	308	— 18,5	11,0
C	$(NH_4)_2SO_4$	—	— 19,05	7,8
G	KJ	666	— 22	5,3
C[1])	$C_2H_4O_2$	16,7	— 26,75	31,1
G	NH_4J	—	— 27,5	13,5
P	$CCl_3.CO_2H$	59,1	— 48	52,0
P	$CHCl_2.CO_2H$	10,8	— 68	37,4

Die Tabelle ist nach einer absteigenden Reihe für die kryohydratischen Temperaturen geordnet.

Bei den Salzen, die mit Wasser krystallisieren, sind auch viele kryohydratische Punkte bestimmt. Wie wir später sehen werden, erstarrt dann die Lösung zu einem Konglomerat von Eis und demjenigen Hydrat, dessen Lösungskurve diejenige des Eises schneidet. Darunter wollen wir nur folgende hervorheben:

	Hydrat	Temperatur Grad	Konzentration Mol.-Proz.
C	$NaCl.2H_2O$	— 21,85	8,35 $NaCl$
	$CaCl_2.6H_2O$	— 55	6,45 $CaCl_2$
	$Fe_2Cl_6.12H_2O$	— 55	2,68 Fe_2Cl_6

[1]) Siehe auch bei Pickering und bei Dahms: Wied. Ann. 60, 119 (1897).

Die beiden ersten Salze sind vielfach für Kältemischungen in Gebrauch gewesen. Rüdorff[1]) hat für die erste und Hammerl[2]) für die zweite speciell bewiesen, dafs die niedrigste Temperatur, welche man mit diesen Salzen[3]) und Schnee bekommen kann, die kryohydratische Temperatur ist, und dafs die wirksamste Mischung diejenige ist, welche beide im Verhältnis enthält, das der Konzentration des kryohydratischen Punktes entspricht. Doch hat sich dabei gezeigt, dafs, um die sehr niedrigen Punkte zu erreichen, Salz und Schnee sehr fein pulverisiert sein müssen.

Aufserdem sind nicht alle Salze geeignet, weil viele bei niedriger Temperatur eine zu geringe Lösungsgeschwindigkeit haben. Deshalb ist das $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$[4]) nicht für eine Kältemischung geeignet.

Bei den Betrachtungen über die Natur der Kryohydrate lief meistens der Streit darüber, ob sie als Verbindung oder als mechanisches Gemenge aufzufassen seien. Daneben ist nun aber, durch die neueren Untersuchungen über Mischkrystalle, ebenso wie bei den Legierungen, die Frage zu stellen, ob vielleicht Eis und Salz einerseits oder beiderseits feste Lösungen bilden. Im kryohydratischen Punkte würden solche dann mit dem gröfstmöglichen Gehalt anwesend sein; doch müfsten dann auch die aus verdünnteren Lösungen sich ausscheidenden Eiskrystalle bereits etwas Salz in fester Lösung enthalten.

Die meisten Methoden, die uns bei den Metallen (S. 204) zur Verfügung standen, um die ähnliche Frage zu lösen, versagen jedoch hier. Nur die kalorimetrischen Untersuchungen Offers konnten dazu dienen. Die von ihm benutzten Kryohydrate waren aber meistens so arm an Salz, dafs sehr wahrscheinlich ein eventueller Salzgehalt im Eis zu klein gewesen wäre, um nach dieser Methode entdeckt zu werden.

---

[1]) Pogg. Ann. 122, 338 (1864). — [2]) Wien. Akad. Sitz. 78, 59 (1879). — [3]) Nimmt man NaCl, so mufs der ungelöste Teil desselben sich in Hydrat verwandeln, wodurch sich das Zusammenbacken erklärt, durch welches diese Kältemischung sich kennzeichnet. — [4]) Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 10, 486 (1892).

Rüdorff[1]) hat nun aber für den Fall von Na_2SO_4 und Na_2CO_3 aus dem Umstande, dafs man in ihren übersättigten Lösungen unterhalb dem kryohydratischen Punkte durch Einsäen von Eis eine reichliche Eisausscheidung bewirken kann, ohne dafs dadurch Salzausscheidung stattfindet, geschlossen, dafs dabei reines Eis gebildet sein mufs, weil die geringste Salzspur in fester Form die weitere Salzausscheidung veranlafst haben würde.

Man konnte jedoch noch dagegen anführen, dafs die Möglichkeit noch bestände, dafs sich im Eise eine andere Krystallart des Salzes beigemischt befände. Jedenfalls ist nicht ausgeschlossen, dafs bei anderen Salzen, die vielleicht mit Eis isomorph sind, kein reines Eis, sondern feste Lösung sich ausscheidet.

Wir müssen also die interessante Frage, wie es mit dem Eise aus Meereswasser steht, noch stets als offen betrachten, solange das Verhalten des Eises zu allen darin enthaltenen Salzen nicht genauer untersucht ist.

c) Allgemeine Lagen der Kurven. Die wenigen Eiskurven, welche in Fig. 93 verzeichnet sind, zeigen bereits deutlich, wie sehr ihre Lagen voneinander abweichen. Rechnet man sie in Mol.-Proz. um, so werden sie desto mehr nach oben umgebogen, je gröfser das Molekulargewicht des Salzes ist, die Abweichungen bleiben jedoch bestehen. Auch aus der Tabelle für die kryohydratischen Punkte sieht man, wie grofs diese Abweichungen sind. Denn fielen alle Eiskurven zusammen, so müfste die Reihenfolge der Temperaturen dieselbe sein wie die der Mol.-Proz. an Salz. Bis zu etwa -17^0 stimmt das ungefähr (mit Ausnahme von $AgNO_3$); darunter wird die Reihenfolge ganz unregelmäfsig. Bei den hydratischen Salzen sind die Abweichungen noch viel gröfser.

Die Theorie der verdünnten Lösungen ist bis jetzt nicht im stande gewesen, sogar für die sehr kleinen Konzentrationen die Gefrierpunktsdepressionen mittels der Ionisation genau zu erklären. Für die gröfseren Konzentrationen kommt in der letzten Zeit die Neigung zurück, durch Annahme einer Wasserbindung seitens des Salzes oder seiner Ionen die Abweichungen von der theoretischen

[1]) Pogg. Ann. 116, 57 (1862).

Depression zu deuten[1]). Bereits Rüdorff und de Coppet hatten auf diesem Wege die sehr starke Zunahme der Gefrierpunktsdepression mit wachsender Konzentration bei den leicht löslichen Salzen zu erklären versucht. Wir gehen hier nicht weiter auf diese Frage ein.

Was die Salzkurven betrifft, so haben wir bereits bemerkt, wie Etard speciell die oberen Stücke derselben als Gerade oder als eine Aufeinanderfolge mehrerer Geraden ansah, wenn er die Konzentration in Gewichtsprozenten ausdrückte. Hierzu ist erstens zu bemerken, dafs eine Zerlegung einer Kurve in mehrere Gerade immer eine ziemlich willkürliche Operation ist, zumal wenn die Anzahl Punkte, welche bestimmt sind, nicht grofs ist. Weiter hat eine Zerlegung in mehrere Gerade keine physikalische Bedeutung, wenn nicht bewiesen werden kann, dafs gerade im Knickpunkte ein Wechsel im Zustande des festen Salzes stattfindet. Das hat Etard nirgends bewiesen.

Rechnet man seine Kurven in Mol.-Prozente um, so werden die oberen geraden oder nahezu geraden Teile ziemlich stark gekrümmt (konkav zu der Abscissenachse[2]). Ebenso wie in Fig. 93 bleiben auch dann die Salzkurven sehr verschieden in Gestalt und Richtung, was auch für viele andere, die nicht in ihrem ganzen Umfange bekannt sind, daraus zu schliefsen ist, dafs in der Tabelle für die kryohydratischen Punkte nicht die geringste Übereinstimmung ist zwischen der Temperatur dieses Punktes — dem unteren Punkte der Salzkurve — und dem Schmelzpunkte des Salzes. Meiner Meinung nach weist die ziemlich grofse Löslichkeit, welche einige hochschmelzende Salze bei 0° noch aufweisen, auf die Bildung von Hydraten in der Lösung, wiewohl dieselben nicht in fester Form zur Ausscheidung kommen.

Da fast gar keine Schmelzwärmen von Salzen genau bekannt sind, läfst sich sogar über die nahe am Schmelzpunkt gelegenen Teile der Kurven keine Rechnung anstellen[3]). Aus den vielen

---

[1]) Siehe W. Biltz, Zeitschr. f. physik. Chem. 40, 185 (1902); Jones, Amer. Chem. Journ. 27, 492 (1902) und Kahlenberg, Journ. phys. Chem. 5, 339 (1901). — [2]) Ebenso die Essigsäurekurve. — [3]) Bei Essigsäure und seinen

Bestimmungen der Lösungswärmen bei niedrigen Temperaturen wissen wir jedoch, dafs diese sich stark mit der Konzentration ändern. Diese Änderungen deuten auf bedeutende Wechselwirkung zwischen Wasser und Salz im flüssigen Zustande. Welcher Art diese in den konzentrierten Lösungen ist, ist bis jetzt eine dunkle Frage; doch ist eben deshalb das ganze Gebiet der Systeme aus Wasser und Salz wohl eins der am wenigst lohnenden für die Ableitung allgemein gültiger Gesetze. Wir kommen später bei der Behandlung der hydratischen Salze noch auf diese Fragen zurück, weil dabei auch die Kurven ihrer Anhydride zu betrachten sind.

d) Einflufs des Siedepunktes. Es erübrigt jetzt noch, einen Punkt zu besprechen, der die Lage der betrachteten Salzkurven in der Raumfigur betrifft. Wie bereits S. 156 hervorgehoben wurde, sind im allgemeinen die studierten Gleichgewichte zwischen flüssigen Mischungen mit den festen Komponenten an ziemlich schwerflüchtigen Körpern studiert, wodurch die ganze Reihe der Erscheinungen in einen für $p = 1$ Atm. durch die Raumfigur gelegten Horizontalschnitt zu liegen kommt, weil man die ganze Untersuchung beim Drucke einer Atmosphäre ausführen kann und praktisch auch ausführt.

Bei den Salzkurven mit hoch gelegenem Endpunkt ist dies nun nicht mehr der Fall, weil bei diesen hohen Temperaturen die Flüchtigkeit des Wassers sehr grofs wird. Es verdient daher Bemerkung, dafs in dergleichem Fall nur die Eiskurve und der untere Teil der Salzkurve bis zu der Temperatur, wo die gesättigte Salzlösung siedet, bei 1 Atm. Druck bestimmt sind. Vorbei dieser Temperatur sind dagegen die Löslichkeiten bei wechselndem und zuerst fortwährend steigendem Dampfdruck bestimmt.

Der erste Teil der Salzkurve liegt daher in einem für $p = 1$ Atm. durch die Fläche VO_BEP angebrachten Horizontalschnitt, der folgende giebt die Lösungen an, welche zu der Raum-

Chlorderivaten, wofür Pickering die Schmelzwärmen bestimmt hat, erweist sich die Depression bereits im Anfang zu klein, was auf Molekelkomplexe des gelösten Wassers deutet.

kurve EO_B gehören, und bildet in der graphischen Darstellung deren t, x-Projektion.

Es sollte daher eigentlich ein kleiner Knick in diesem Punkt in der Richtung der Salzkurve entstehen. Der äuſserst geringe Einfluſs von Druckänderungen auf die Löslichkeit macht jedoch, daſs dieser Knick wohl immer der Beobachtung sich entziehen wird. Was die Bestimmungen der Löslichkeit bei solchen höheren Temperaturen betrifft, hat Guthrie bereits darauf hingewiesen, daſs ein Teil des Wassers als Dampf vom Totalgehalt abgezogen werden muſs. Da dieser Teil meistens unbekannt sein wird, ist es angezeigt, den freien Raum der Röhre zur Bestimmung der Schmelzpunkte so klein wie möglich zu nehmen.

Wenn ein Horizontalschnitt für $p = 1$ Atm. die Kurve EO_B einmal trifft, besteht notwendig ein zweiter Schnittpunkt in der Nähe des Schmelzpunktes. Dazwischen läuft der Schnitt nicht durch den Raum, wo sich die Komplexe S_B + Lösung, sondern wo sich S_B + Dampf befinden. Zu welchen Folgerungen dies führt, wenn man das System von den höchsten bis zu den niedrigsten Temperaturen beim Drucke einer Atmosphäre studiert, wollen wir später bei den hydratischen Salzen betrachten, wo die Dampfdrucke der gesättigten Lösungen näher berücksichtigt werden.

Bei den Salzen oder anderen Substanzen geringer Flüchtigkeit mit niedrigen Schmelzpunkten kommen dergleichen Komplikationen nicht vor. Wählt man jedoch Stoffe mit niedrigem Schmelzpunkt, die sehr flüchtig sind, als zweite Komponente gegenüber Wasser, so können sich die Rollen wechseln, so daſs jetzt Wasser die weniger flüchtige Komponente B wird. Dadurch würde die Möglichkeit entstehen, daſs jetzt die Eiskurve nicht in ihrer ganzen Ausdehnung beim Drucke einer Atmosphäre zu bestimmen wäre. Ich habe jedoch vergeblich nach einem Beispiel gesucht bei den verflüssigten Gasen, deren Erstarrungspunkte bekannt sind. Die meisten derselben geben entweder feste Hydrate oder mischen sich nicht in allen Verhältnissen mit Wasser, gehören daher nicht zu der jetzt besprochenen Kategorie oder sind in ihrem Verhalten gegenüber Wasser nicht weit genug untersucht.

e) Einfluſs der kritischen Temperatur. Eine andere Frage ist noch, welche Bedeutung die kritische Temperatur der flüchtigsten Komponente für die Lösungskurve der anderen hat. Für die Systeme von Wasser und Salz wäre das also die kritische Temperatur des Wassers, welche bei ungefähr 360° liegt. Für die Salze, deren Lösungskurve in einem höher gelegenen Schmelzpunkt endet, ist leicht einzusehen, daſs die kritische Temperatur des Wassers keine besondere Bedeutung hat. Denn nach dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse (siehe Seite 97 u. s. w.) wird bloſs die Flüssigkeitsfläche anfangen sich einzuschränken, indem von 360° nach höheren Temperaturen allmählich konzentriertere Lösungen in die kritische Gegend übertreten. Die übrig bleibenden Teile der Flüssigkeitsfläche werden jedoch dadurch nicht beeinfluſst, und die Raumkurve EO_B wird daher einen kontinuierlichen Gang bis zu ihrem Endpunkt beibehalten können, wenn — wie wir voraussetzten — gesättigte Lösungen bis zum Schmelzpunkt zu verfolgen sind. Die Konzentration der Sättigung ist in diesem Fall also immer gröſser als diejenige, wo die kritische Gegend endet (siehe Fig. 59, S. 116). Da die Löslichkeitsversuche von Etard nur selten oberhalb 360° ausgedehnt sind, läſst sich dieser Schluſs jedoch nicht an seinen Daten verifizieren.

Für diejenigen Salze (Seite 217), deren Löslichkeit bei 360° äuſserst gering ist, besteht dagegen die Möglichkeit, daſs die Löslichkeitskurve die kritische Kurve schneidet. Die dann auftretenden Erscheinungen werden in § 4, VI besprochen.

3. Systeme aus einem Salz und anderen Nichtleitern.

Während früher die Löslichkeiten der Salze fast nur in Wasser in etwas gröſserem Umfang studiert waren, haben sich in den letzten Jahren eine groſse Anzahl Forscher mit der Löslichkeit vieler Salze in anderen Flüssigkeiten beschäftigt, welche ebenso wie das Wasser gewöhnlich zu den Nicht-Elektrolyten gerechnet werden.

Teilweise geschah dies nebenbei, wie die Untersuchungen von Beckmann[1]) und von Reinders[2]) über die Löslichkeit von $HgCl_2$ resp. HgJ_2 in organischen Flüssigkeiten.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 130 (1895). — [2]) Ibid. 32, 506, 512 (1900).

Teilweise geschah das, um speciell bei den organischen Flüssigkeiten, die eine Reihe bilden, die Änderung zu erkennen, welche beim Fortschreiten in der Reihe im Lösungsvermögen auftritt. Dazu sind die Untersuchungen von Timofejeff[1]) und speciell diejenigen von Lobry de Bruyn[2]) über die Löslichkeit vieler Salze in Methyl- und Äthylalkohol zu rechnen, welche im allgemeinen zum Resultat führten, dafs das Lösungsvermögen des Methylalkohols zwischen demjenigen des Wassers und des Äthylalkohols steht.

Andererseits wurden diese Versuche angestellt gelegentlich Untersuchungen über den Molekularzustand der Salze in nichtwässerigen Lösungsmitteln, speciell über die Möglichkeit und den Betrag der Ionisation in diesen Medien.

Speciell Kahlenberg und seine Schüler[3]) haben eine äufserst grofse Anzahl organischer und anorganischer Flüssigkeiten in den Kreis ihrer Betrachtungen gezogen. Daneben haben Franklin und Kraus[4]) flüssiges NH_3 und dessen Derivate; Walden[5]) HCN, SO_2, $AsCl_3$, $POCl_3$, $SOCl_2$, SO_2Cl_2 u. s. w; Tolloczko[6]) Halogenide von As, Sb, Sn; Werner[7]) Pyridin, Piperidin, Nitrile und organische Sulfide als Lösungsmittel speciell für anorganische Salze untersucht.

Dabei hat sich herausgestellt, dafs sehr viele dieser Flüssigkeiten öfters ausgezeichnete Lösungsmittel sind für Salze schwerer Metalle, die entweder in Wasser unlöslich sind oder dadurch zersetzt werden. Jedoch sind viele dieser Löslichkeitsbestimmungen nur qualitative oder beschränken sich auf Angaben für Temperaturen in der Nähe der gewöhnlichen. Deshalb ist es unmöglich, daraus allgemeine Gesetzmäfsigkeiten abzuleiten.

---

[1]) Compt. Rend. **112**, 1137 (1891) und Zeitschr. f. physik. Chem. **8**, 695. — [2]) Rec. trav. chim. Pays.-Bas **11**, 112 (1892) und Zeitschr. f. physik. Chem. **10**, 782 (1892). Die sehr merkwürdigen Beobachtungen über die Löslichkeit von Salzhydraten in den Alkoholen und über die Bildung von festen Alkoholverbindungen kommen bei den Systemen dreier Komponenten zur Sprache. — [3]) Journ. of phys. Chem. **2** bis **6** (1899 bis 1903). — [4]) Amer. Chem. Journ. **20**, 836 (1898); **28**, 83 (1902). — [5]) Berl. Ber. **32**, 2862 (1899); Zeitschr. f. anorg. Chem. **30**, 145 (1902); Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 217, 513 (1902) und **43**, 385 (1903), wo sich eine ausführliche Literaturangabe findet. — [6]) Zeitschr. f. phys. Chem. **44**, 760 (1903). — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **15**, 1 (1897).

Die Löslichkeitsversuche Laszczynskis[1]) bewegen sich über gröfsere Temperaturstrecken, bleiben jedoch noch viel zu weit von den Schmelzpunkten der benutzten Salze, um allgemeine Schlüsse über die Lagen der Kurven zu erlauben. Dagegen hat Etard[2]) die Löslichkeit des $HgCl_2$ in Wasser, Alkoholen, Estern und Essigsäure über eine so grofse Strecke studiert, dafs er daraus folgern konnte, dafs alle diese Kurven zuletzt in Gerade übergehen, die zum Schmelzpunkt des $HgCl_2$ führen (261° nach Etard). In seiner Darstellung, wo er die Löslichkeit in Gewichtsprozenten auf 100 Teile Lösung ausdrückt, weichen diese oberen Geraden sehr stark voneinander ab. (In den Alkoholen nimmt im allgemeinen die Löslichkeit mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab.) Da dies auch nach Umrechnung auf Mol.-Proz. der Fall bleibt, laufen die Geraden bereits in der Nähe des Schmelzpunktes des $HgCl_2$ stark auseinander. Bei den Alkoholen kann dies vielleicht durch Unterschiede im Grade ihrer Association erklärt werden; bei den nicht-associierten Estern sind die Bestimmungen leider nicht weit genug fortgeführt, um einen Vergleich der Anfangsstücke der Kurven zu erlauben.

Bei niedrigen Temperaturen laufen die Kurven für die verschiedenen Lösungsmittel so durcheinander, dafs darin jede Regelmäfsigkeit fehlt. Überdies schliefsen diese Teile an die oberen Geraden mit Knicken an. Etard schreibt das einer Änderung der Krystallform des $HgCl_2$ zu, welche oberhalb 125° auftreten soll[3]). Dann sollten die Knicke in allen Kurven bei dieser Temperatur auftreten, wie wir in § 5 sehen werden. Dies stimmt gar nicht mit seinen Resultaten. Daher glaube ich, dafs er bei niederen Temperaturen als feste Phasen[4]) allerlei Verbindungen von $HgCl_2$ und Lösungsmittel bekommen hat, weshalb diese Kurventeile unvergleichbar wären.

---

[1]) Berl. Ber. 27, 2285 (1884). — [2]) Ann. Chim. Phys. [7] 2, 555 (1894). — [3]) Arctowski: Zeitschr. für anorg. Chem. 10, 27 (1895) sieht darin jedoch nur einen Unterschied in Habitus, wodurch keine Ursache für die Knicke bestände. — [4]) Etard selbst schliefst auf bestimmte Molekularverbindungen in der Lösung aus dem Umstand (auch von Laszczynski beobachtet), dafs in mehreren seiner Lösungsmittel die Löslichkeit bei mittleren Temperaturen über viele Grade konstant blieb (so z. B. Äther, Aceton und Äthylacetat).

Linebarger[1]) hatte nach Umrechnung auf Mol.-Proz. aus der Verschiedenheit dieser Kurventeile für die Ester als Lösungsmittel den Schlufs gezogen, dafs diese Lösungsmittel und das gelöste $HgCl_2$ einander sehr verschieden beeinflussen. Wären verschiedene chemische Verbindungen im Spiel, so wären die starken Unterschiede in der Löslichkeit noch eher verständlich.

Es ist also leider infolge Unsicherheiten mehrerer Art unmöglich, auch aus Etards Versuchen Gesetzmäfsigkeiten für die Lösungs- oder Schmelzkurven ein und desselben Salzes mit verwandten Lösungsmitteln abzuleiten.

Etard selbst zog noch einen fehlerhaften Schlufs. Da viele seiner Lösungsmittel bei sehr niedrigen Temperaturen erstarren, erwartete er, dafs in solchen Fällen die Löslichkeit bei der Temperatur des Schmelzpunktes des Lösungsmittels den Nullwert erreichen würde, so dafs die Löslichkeitskurve in diesem idealen Fall die denkbar gröfste Ausdehnung erlangen und sich vom Schmelzpunkt des Lösungsmittels bis zu seinem eigenen Schmelzpunkte ausdehnen würde.

Arctowski[2]) zeigte jedoch an $HgCl_2$, $HgBr_2$ und HgJ_2, dafs deren Löslichkeit in CS_2 bis zu den niedrigsten Temperaturen verschieden blieb und sogar beim Schmelzpunkt des CS_2 (—115°) noch einen bestimmten, wenn auch geringen Wert hat.

Weder er noch Etard haben jedoch die kleine Erstarrungskurve des Lösungsmittels und den eutektischen Punkt bestimmt, welcher notwendig bestehen mufs.

Etard hat auch noch einige Löslichkeitsbestimmungen an $CuCl_2$ gemacht, jedoch nur über eine kleine Temperaturstrecke, so dafs wir dieselben übergehen können.

Unter den übrigen Lösungsmitteln, die speciell hinsichtlich der Leitfähigkeit ihrer Lösungen von Salzen untersucht wurden, ist nur die Löslichkeitskurve von KJ in SO_2 in weiter Ausdehnung von Walden und Centnerszwer[3]) verfolgt worden. Die ausführliche Besprechung gehört hier nicht her, weil bei niedriger Temperatur

[1]) Amer. Journ. Science [3] **49**, 48 (1895). — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **6**, 392 (1894) und **11**, 272 (1896). — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **42**, 433 (1903).

als feste Phasen mehrere Verbindungen von KJ mit SO_2 auftreten. Nur wünsche ich an dieser Stelle die Aufmerksamkeit auf einen Punkt zu lenken, der grofse Analogie hat mit Erscheinungen, die oben bei den wässerigen Salzlösungen besprochen sind. Bei höheren Temperaturen tritt nämlich — wie zu erwarten war — das KJ selbst als feste Phase auf, und seine Löslichkeit ist bei 100° bereits sehr klein.

Da die kritische Temperatur des reinen SO_2 bei 157° liegt, wird also höchst wahrscheinlich auch dort die Löslichkeit so klein sein, dafs der weitere Verlauf der Lösungskurve des KJ stark von den kritischen Erscheinungen beeinflufst wird[1]), ebenso wie oben für die wässerigen Lösungen der Salze ausgesprochen wurde, die in der Nähe der kritischen Temperatur des Wassers noch geringe Löslichkeit zeigen.

Was für diese Lösungen nur vermutet werden konnte, aber wegen der hohen Temperatur und der starken Anfressung des Glases durch Salzlösungen noch nicht beobachtet war, wurde hier bereits konstatiert, dafs nämlich Schichtenbildung auftritt. Der genaue Verlauf der Lösungskurve des KJ aufwärts in der Richtung seines Schmelzpunktes ist eben deswegen eine viel versprechende Aufgabe.

Es wäre lohnend, in dieser Richtung mehrere nicht-wässerige Lösungsmittel mit niedrigen kritischen Temperaturen in Untersuchung zu nehmen.

4. Systeme aus zwei Salzen.

a) Übersicht der studierten Systeme. Als dritte Gruppe von Systemen, wobei sich aus ihren flüssigen Gemischen die beiden Komponenten fest ausscheiden, führen wir die Systeme aus zwei Salzen an.

Damit ein System zweier Salze als ein System zweier Komponenten aufzufassen sei, müssen sie ein gemeinschaftliches Metall

---

[1]) Die Bestimmungen von Hagenbach und Eversheim (Fufsnote S. 117) und die von Walden, Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 555 (1902) über die Leitfähigkeit von SO_2-Lösungen bei der kritischen Temperatur derselben haben diesen Punkt noch nicht ins Auge gefafst.

oder ein gemeinschaftliches Anion enthalten; sonst würden sie, wie wir später sehen werden, zu den Systemen dreier Komponenten gehören und durch doppelte Umsetzung zwei neue Salze bilden können. Salzpaare mit gemeinschaftlichem Kation oder Anion sind so nahestehende Körper, daſs wir dazwischen in flüssigem Zustande von vornherein bedeutende Mischbarkeit erwarten können. Thatsächlich ist noch kein Beispiel bekannt geworden, wobei wegen mangelnder Mischbarkeit Schichtenbildung eintrat. Doch sind die Untersuchungen auf diesem Gebiete noch sehr spärlich.

Eine interessante Reihe qualitativer Versuche zur Orientierung auf diesem wenig systematisch bebauten Felde der Schmelzchemie hat 1881 Schott[1]) publiziert. Daraus geht hervor, daſs sehr viele in den gewöhnlichen Lösungsmitteln praktisch unlösliche Salze, in geschmolzenen verwandten Salzen bedeutend löslich sind. Er benutzte diese Löslichkeit, um dieselben schön krystallisiert zu bekommen und die Entwickelungsstadien ihrer Krystallbildung zu studieren.

Er konstatierte die Löslichkeit von:

$AgCl$, $PbCl_2$ in $NaCl$,
CaF_2, $CaCO_3$, $CaSO_4$, $Ca_3P_2O_8$ in $CaCl_2$,
BaO, $BaCO_3$, $BaSO_4$ in $BaCl_2$,
$PbSO_4$ in $PbCl_2$,
$CaCO_3$, $BaCO_3$, $SrCO_3$ in Na_2CO_3,
CaO, $CaSO_4$, $CaCO_3$ in CaN_2O_6,
BaO, $BaCO_3$ in BaN_2O_6,
BaN_2O_6, K_2CrO_4, K_2SO_4 in KNO_3,
$AgCl$ in $AgNO_3$.

Bei diesen Versuchen fand er ganz allgemein eine deutliche Erniedrigung der Erstarrungspunkte.

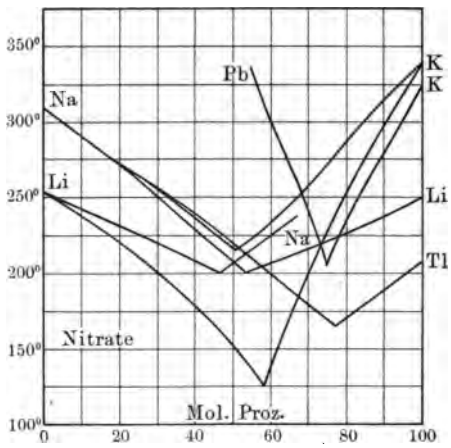
Die Löslichkeit von CaO und SrO in ihren Nitraten wurde

[1]) Dr. O. Schott, Beiträge zur Kenntnis der unorganischen Schmelzverbindungen. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. Die Mehrheit der beschriebenen Versuche beziehen sich jedoch auf Salzpaare, die doppelte Umsetzung geben können.

von Brügelmann[1]) sogar zu einer Methode ausgearbeitet, um diese alkalischen Erden in grofsen und schönen Krystallen zu bekommen, während Poulenc[2]) mehrere Fluoride auf ähnliche Weise durch Lösung in Alkalichloriden oder -fluoriden krystallisiert bekam.

Gelegentlich seiner elektrolytischen Untersuchungen fand dann Lorenz[3]) die Mischbarkeit in allen Verhältnissen von geschmolzenem $ZnCl_2$ mit den geschmolzenen Chloriden der Alkalimetalle, der alkalischen Erdmetalle und von Cd, Pb, Cu, Ag.

Fig. 94.



Dafs bei der gegenseitigen Lösung von Salzen auch der Schmelzpunkt erniedrigt werden kann, war eine altbekannte Sache. Der erste Fall, worin die Schmelzpunktsreihe aller Mischungen studiert wurde, scheint die Untersuchung von Schaffgotsch[4]) zu sein, welcher das System $KNO_3 + NaNO_3$ studierte.

Darauf ruhte die Sache bis auf Guthrie[5]), der 1884 die Analogie zwischen den Systemen Salz und Wasser, mit denjenigen aus zwei Salzen ins Auge faſste, die Bedeutung der zwei Schmelzkurven richtig erkannte und speciell die Lage des eutektischen Punktes bei vielen Nitratgemischen untersuchte. Vom Salzpaare $KNO_3 + Pb(NO_3)_2$ gab er überdies das Kurvenpaar, das an der Seite des letzteren jedoch nicht zu Ende verfolgt werden konnte, weil das Bleisalz beim Schmelzen sich zersetzt. Diese Zersetzung bleibt wegen der niedrigeren Schmelztemperatur aus, wenn es mit mehr als 10 Proz. KNO_3 zusammengeschmolzen wird. Guthrie giebt folgende Daten für die Eutektika, deren Zusammensetzung auf Mol.-Proz. umgerechnet wurde:

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **10**, 415 (1895). — [2]) Ann. Chim. et Phys. [7] **2**, 5 (1894). — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **10**, 92 (1895). — [4]) Pogg. Ann. **102**, 293 (1857). — [5]) Philos. Magaz. [5] **17**, 462 (1884).

Komponenten			Eutektikum	
	A	*B*	Temperatur	Konzentr. in Mol.-Proz. *B*
320°	KNO_3	K_2SO_4	300°	1,38
320°	„	K_2CrO_4	295°	1,93
320°	„	$Ba(NO_3)_2$	278°	16,84
320°	„	$Sr(NO_3)_2$	258°	19,00
320°	„	$Ca(NO_3)_2$	251°	25,16
320°	„	$Pb(NO_3)_2$	207°	24,90
305°	$NaNO_3$	„	268°	19,15

Vollständige Erstarrungskurven für die Gemische der Nitrate von K, Na, Li wurden von Carveth[1]) studiert, für $NaNO_3 + TlNO_3$ von van Eyk[2]). Umgerechnet auf Mol.-Proz. sind sie, sowie die Kurven für $KNO_3 + Pb(NO_3)_2$ von Guthrie in Fig. 94 dargestellt.

Die Schmelzpunkte der Gemische sind in folgender Tabelle wiedergegeben, wo die eutektischen Punkte fett gedruckt sind.

$TlNO_3 + NaNO_3$	Proz.	0	20	**23,5**	40	60	80	90	100	
	t	208	170	**164**	202	240	271	289	308	
$LiNO_3 + NaNO_3$	Proz.	0	16,9	35,1	44,8	**47,0**	65,6	76,4	88,0	100
	t	253	234	214	206	**204**	236	259	283	308
$LiNO_3 + KNO_3$	Proz.	0	7,9	25,5	35,7	45,6	56,0	**58,0**	67,2	79,5	86,0	100
	t	253	242	212	188	161	132	**129**	186	255	290	337
$NaNO_3 + KNO_3$	Proz.	0	8,5	17,4	26,5	35,9	45,7	**50,7**	55,8	66,2	77,1	88,1	100
	t	308	293	276	259	240	224	**218**	223	248	277	308	337
$KNO_3 + Pb(NO_3)_2$	Proz.	0	8,6	20,0	**24,9**	29,7	46,0						
	t	320	285	246	**207**	238	335.						

Sehr niedrig liegende eutektische Punkte liefern nach Retgers[3]) $AgNO_3$ mit KNO_3 (125°), NH_4NO_3 (97°), $TlNO_3$ (76°) und AgJ (65°), doch findet hier überdies Doppelsalzbildung statt, so dafs diese Systeme hier nicht weiter betrachtet werden. Ebenso findet Erniedrigung statt beim Lösen von AsJ_3 oder SnJ_4 in flüssigem $AsBr_3$, wiewohl die Schmelzlinien nicht weiter verfolgt wurden. Retgers stellte alle diese leicht flüssigen Gemische

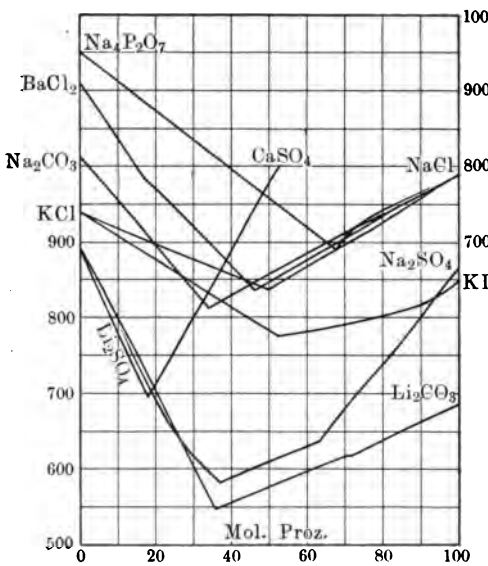
[1]) Journ. of Phys. Chem. 2, 209 (1898). — [2]) Privatmitteilung. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 451 (1890) und 11, 328 (1893).

sehr schwerer Stoffe zum Zweck der Mineraltrennung oder der Bestimmung des specifischen Gewichtes von Krystallen dar.

Von höher schmelzenden Salzgemischen verdanken wir die erste Untersuchung le Chatelier[1]). Seine Resultate sind in Fig. 95 dargestellt, wo sich die Temperaturen zur linken Seite auf die Gemische mit Li_2SO_4, diejenigen zur rechten Seite auf die übrigen beziehen. Die Kurve des $BaCl_2$ zeigt noch einen Knick, den wir in § 5 besprechen; die Kurve des Na_2SO_4 (im System mit Li_2SO_4) einen solchen, der das Auftreten eines Doppelsalzes andeutet, daher gehört dieses System eigentlich nicht in die jetzt besprochene Klasse.

In jüngster Zeit ist eine ausführliche Untersuchung über hochschmelzende Salzgemische von Ruff[2]) erschienen, der ebenso wie le Chatelier dabei die Temperatur der anfangenden Erstarrung mit dem Thermoelement mafs. Wiewohl seine Versuche keine grofse Genauigkeit aufweisen, hat er durch ihren grofsen Umfang (er studierte etwa 40 binäre Systeme) einen geschätzten Beitrag zur Ausbreitung unserer Kenntnis dieses lange vernachlässigten Gebietes geliefert. Seine Untersuchung umfafst die Systeme aus Fluoriden, Chloriden, Bromiden, Jodiden und Sulfaten von Li, Rb, Na, K, Ca, Ba, Cd, Pb. Die meisten Systeme enthalten ein gemeinschaftliches Metall, einzelne ein gemeinschaft-

Fig. 95.

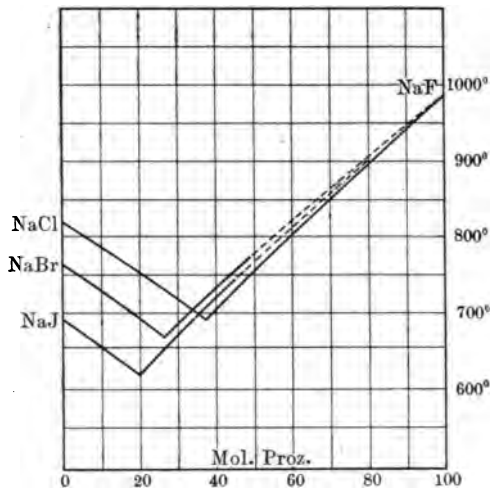


[1]) Compt. Rend. **118**, 350, 710 (1894). Siehe auch Recherches sur la dissolution: Annal. des Mines. Févr. 1897. — [2]) Berl. Ber. **36**, 2357 (1903).

liches Anion. Ein Teil seiner Resultate ist in den Fig. 96 und 97 dargestellt.

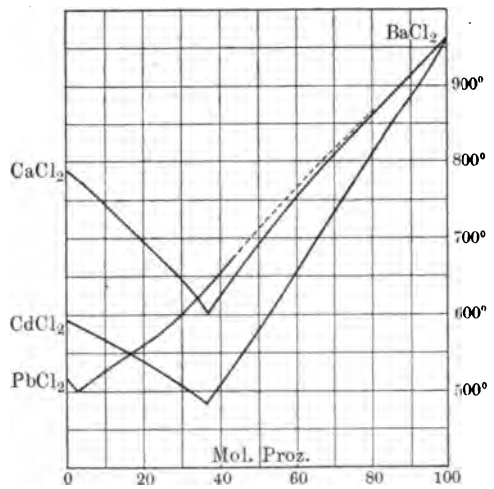
b) Resultate. Betrachten wir die erhaltenen Kurven, so sehen wir, daſs einzelne sich als Gerade herausstellen, andere gröſsere oder geringere Abweichung von dieser Richtung sowohl nach oben, als nach unten zeigen. Im allgemeinen ist die Regelmäſsigkeit von derselben Ordnung als bei den Systemen zweier Metalle und viel gröſser als bei den Salzkurven in den Systemen mit Wasser.

Fig. 96.



Inwieweit die anfängliche Richtung mit der theoretischen Depression übereinstimmt, ist in den meisten Fällen wegen Unbekanntheit der Schmelzwärme nicht bestimmbar.

Fig. 97.



Was die Möglichkeit der Bildung von festen Lösungen anbetrifft, so ist hierüber bei den angeführten Gemischen fast nichts bekannt. Da jedoch von le Chatelier und Ruff auch mehrere Salzgemische studiert sind, die eine kontinuierliche Schmelzkurve aufweisen, ist die Existenz von Mischkrystallen bei sehr hohen

Temperaturen sehr gut möglich und also auch vielleicht bei einigen der angeführten Systeme nicht ausgeschlossen, wiewohl dabei dann wegen der Existenz zweier Kurven die Reihe nicht kontinuierlich sein kann. Es ist schade, daſs man bei diesen Versuchen keine Beobachtungen über die Konzentrationsgrenzen, bis zu welchen sich der eutektische Punkt als zweiter Erstarrungspunkt auffinden läſst, angestellt hat. Daraus wäre wenigstens eine Andeutung für die Existenz fester Lösungen gefunden. Wie oben bereits bemerkt wurde, wird in diesem Fall die Schmelzpunkterniedrigung geringer als die theoretische.

Bei den Salzgemischen tritt jedoch noch ein neuer Umstand auf, der auf diesen Wert Einfluſs ausübt. Es ist nämlich bereits lange bekannt, daſs geschmolzene Salze bedeutendes Leitungsvermögen aufweisen, woraus sich nach den jetzigen Ansichten auf ihre Ionisation schlieſsen läſst, über deren Betrag man jedoch im ungewissen ist. Es läſst sich nun aber nach Analogie mit dem Grade der Ionisation in anderen Medien erwarten, daſs, wenn man nur eine kleine Menge eines zweiten Salzes einem andern beimischt, die Beimischung vollkommen ionisiert sein wird. In diesem Fall soll, wenn dieses Salz zweiionig ist, die Depression des Schmelzpunktes des ersten doppelt so groſs sein, wie die aus seiner Schmelzwärme theoretisch berechnete. Dies läſst sich nun einigermaſsen an den Nitraten bestätigen. Betrachten wir daraufhin zuerst in Fig. 94 die drei Schmelzkurven für $NaNO_3$, mit KNO_3, $LiNO_3$, $TlNO_3$ als Beimischung.

Die drei Schmelzkurven des $NaNO_3$ fallen in ihrem Anfang sehr nahe zusammen und weisen dort (nach der Tabelle S. 233) folgende Depressionen für 1 Mol. auf 100 Mol. auf:

KNO_3	8,5 Mol.	15^0	=	$1{,}76^0$ pro Mol.
$TlNO_3$	10 „	19^0	=	$1{,}90^0$ „ „
$LiNO_3$	12 „	25^0	=	$2{,}08^0$ „ „

Nimmt man für die Schmelzwärme des $NaNO_3$ den Wert von Person[1]) 64,87, so berechnet sich diese Molekulardepression auf:

$$\frac{0{,}02 \times (308 + 273)^2}{85{,}1 \times 64{,}87} = 1{,}22^0.$$

[1]) Ann. Chim. et Phys. [3] 27, 250 (1849).

Die beobachtete Depression ist 1.5 bis 1.7 mal gröfser, also weniger als zweimal.

Es hat sich jedoch durch Untersuchungen von Hissink[1]) herausgestellt, dafs $NaNO_3$ sich aus Gemischen mit KNO_3 nicht rein ausscheidet, sondern in Mischkrystallen mit KNO_3. Dadurch ist also die Depression verkleinert. Diesen Betrag in Rechnung ziehend, berechnete van Laar[2]), dafs die Anfangsrichtung der Kurve völlig mit der Theorie stimmte, wenn er vollständige Ionisation des gelösten KNO_3 annahm. Wären nun $TlNO_3$ und $LiNO_3$ in $NaNO_3$ ebenso wie KNO_3 völlig ionisiert, so konnte das Zusammenfallen des Anfangs der drei $NaNO_3$-Kurven nur erklärt werden durch Annahme eines gleichgrofsen Gehalts des $NaNO_3$ an Tl und Li wie an K in der festen Phase. Das nämliche Resultat konnte aber auch ohne feste Lösung durch geringere Ionisation verursacht werden. Es ist hierzwischen nicht zu entscheiden, solange keine Sicherheit besteht, ob und zu welchem Betrag sich Mischkrystalle bei der Erstarrung bilden. Da $NaNO_3$ mit 15 Mol.-Proz. $TlNO_3$ noch den eutektischen Punkt zeigt (bei 164°), ist jedenfalls der Gehalt des $TlNO_3$ in fester Lösung geringer als diese Zahl und also kleiner als derjenige des KNO_3, welcher bei 218° bereits 24 Mol.-Proz. beträgt.

In zweiter Linie betrachten wir die KNO_3-Schmelzkurven. Dafür berechnet sich nach Person die Depression bei 1 Mol. auf 100 Mol. auf:

$$\frac{0{,}02 \times (337 + 273)^2}{101 \times 48{,}9} = 1{,}5^0.$$

Beobachtet wurde für die Beimischung mit

$NaNO_3$	12 Mol.	29° = 2,4°	pro Mol.
$LiNO_3$	14 „	47° = 3,35°	„ „

Hiernach wäre die Depression durch $LiNO_3$ sogar etwas mehr als das Doppelte der theoretischen. Doch ist zu bemerken, dafs

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 32, 537 (1900). — [2]) Lehrb. f. mathem. Chem. 1901, S. 185. Die Kurve für $NaNO_3 + AgNO_3$, von Hissink bestimmt, liegt viel höher als die in Fig. 94 verzeichneten (anfängliche Depression nur 0,86° pro Mol.). Dies stimmt damit, dafs $NaNO_3$ viel mehr $AgNO_3$ als KNO_3 in fester Lösung aufnimmt. Jedoch konnte van Laar die Kurve mit der Theorie nur durch die Annahme, dafs $AgNO_3$ teilweise ionisiert war, in Übereinstimmung bringen.

die KNO_3-Kurve bei steigendem Li-Gehalt deutlich konkav zur x-Achse ist, so dafs vielleicht der Anfangswert der Depression noch näher an $2 \times 1{,}5$ kommt und also die vollständige Ionisation des gelösten $LiNO_3$ beweisen würde.

Die höhere Lage der KNO_3—$NaNO_3$-Kurve, auch am Anfang, müfste also entweder auf weniger vollständige Ionisation des $NaNO_3$, oder auf Bildung von Mischkrystallen des KNO_3 mit $NaNO_3$, deuten. Letzteres wurde durch Hissink bewiesen, und van Laar berechnete wieder, dafs dieser Gehalt bei Annahme vollständiger Ionisation des $NaNO_3$ die beobachtete Depression vollständig erklärte. Dasselbe Resultat bekam er für die KNO_3-Kurve mit $TlNO_3$, welche noch höher liegt (anfängliche Depression $= 1{,}8^0$ pro Mol.) und also noch stärkeren Gehalt an $TlNO_3$ in den Mischkrystallen erheischt, wie auch von van Eyk[1]) gefunden wurde.

Da die Schmelzwärmen für $LiNO_3$ und $TlNO_3$ nicht bekannt sind, lassen sich für ihre Kurven keine Besprechungen ausführen. Nur einige qualitative Schlüsse sind möglich. So hat in Fig. 94 die $LiNO_3$-Kurve für KNO_3 eine viel niedrigere Lage wie die für $NaNO_3$. Weil nun auch die KNO_3-Kurve für $LiNO_3$ die niedrigste Lage hat, ist es wahrscheinlich, dafs diese beiden Salze sich aus ihren gemischten Schmelzen rein ausscheiden. Dagegen werden $LiNO_3$ und $NaNO_3$ gegenseitig Mischkrystalle bilden.

So liegt noch die $TlNO_3$-Kurve für KNO_3, nach van Eyk, viel höher als die für $NaNO_2$ in Fig. 94, daher mufs wohl $TlNO_3$ mit letzterem Salz entweder keine oder nur in geringerem Mafse Mischkrystalle bilden. Van Eyk fand auch bei 4 Proz. $NaNO_3$ noch den eutektischen Punkt, also war der Gehalt an $NaNO_3$ in fester Lösung bei dieser Temperatur jedenfalls kleiner.

Ebenso würde man aus den Kurven Fig. 95 und 97 auf die Wahrscheinlichkeit schliefsen, dafs KCl mit NaCl und nicht mit KJ; $BaCl_2$ mit $CaCl_2$ und $PbCl_2$, aber nicht mit $CdCl_2$ Mischkrystalle bildet.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 430 (1899).

Viele der Kurven, welche in ihrem Anfang zusammenfallen, laufen bei gröfserer Konzentration der beigemischten Salze auseinander. Aufser den S. 183 bis 186 genannten Ursachen kommt hier dazu noch die gegenseitige Beeinflussung der Ionisation der beiden Salze, wenn die Konzentration der Beimischung gröfser wird. Eine ausgearbeitete theoretische Übersicht über diesen Gegenstand und über ihren Einfluſs auf die Lage der Schmelzkurve besteht noch nicht, und Anwendung derselben ist unmöglich, solange nicht weitere Kenntnisse über die Ionisationskonstanten der betrachteten Salze erworben sind.

Es ist daher gegenwärtig über den abweichenden Verlauf vieler Kurven bei gröfserer Entfernung von den Achsen nichts Bestimmtes zu sagen.

Bei unregelmäfsiger Lage der Schmelzkurven läfst sich denn auch über die Lage des eutektischen Punktes nichts voraussagen (Fig. 94 und 97). Vergleicht man aber die Gemische eines Salzes mit einer Reihe anderer, und stellt es sich heraus, daſs die Schmelzkurven des ersten Salzes in diesen verschiedenen Systemen sich nahezu decken, so hat man wieder sehr allgemein, ebenso wie früher bei den Legierungen, die Regel, daſs der eutektische Punkt desto niedriger und der Gehalt des zweiten Salzes im Eutektikum desto gröfser ist, je niedriger sein Schmelzpunkt[1]).

Eine derartige Sachlage findet man in Fig. 94, 95 und 96 bei den Kurven für $NaNO_3$, Li_2SO_4, NaCl, NaF. Dieselbe Anordnung der eutektischen Punkte fand Ruff auch bei den Systemen aus KF mit KCl, KBr, KJ; BaF_2 mit $BaCl_2$, $BaBr_2$, BaJ_2; CaF_2 mit $CaCl_2$, $CaBr_2$, CaJ_2; K_2SO_4 mit KCl, KJ; Na_2SO_4 mit NaCl, NaBr. Diese Regelmäfsigkeit kann natürlich nur bestehen, wenn auch die Kurven der zweiten Komponente nicht zu starken Richtungsunterschied zeigen. Dies nun scheint bei den Salzen der Fall zu sein. Bei der Mehrzahl bewegt sich die Molekulardepression zwischen 2,5° und 5°.

Es ist daher bei den Salzgemischen ganz gut möglich, Depressionen von 500° zu bekommen, wenn nur der Schmelzpunkt

[1]) Einfache Beziehungen, wie sie Ruff zu finden gemeint hat, sind äufserst unwahrscheinlich.

des zweiten Salzes nicht zu hoch liegt. Die extremsten Fälle fand Ruff bei BaF_2 (1280°), dessen Eutektikum mit BaJ_2 bei 660° und bei CaF_2 (1330°), dessen Eutektikum mit CaJ_2 bei 620° liegt.

c) Anwendungen. Diese Erniedrigungen sind mehrmals benutzt, um die elektrolytische Abscheidung von Metallen zu erleichtern. So wandte Matthiessen[1]) bereits 1855 ein Gemisch von 2 $CaCl_2$ + $SrCl_2$ zur Bereitung von Ca an. Da Ruff fand[2]), dafs hierbei Sr-haltiges Metall entsteht, kam er zu der Untersuchung der Schmelzpunkte der Ca-Salze und fand $CaCl_2$ + CaF_2 vorzüglich geeignet zur elektrolytischen Bereitung des Calciums.

Ebenso hat man die Elektrolyse des Li[3]) aus LiCl zu erleichtern gewufst durch Mischung mit KCl. Der Erstarrungspunkt des LiCl (610°) wird durch 0,57 KCl auf 450° erniedrigt. Bei dieser Temperatur reagiert das entstandene Li nicht mehr auf LiCl unter Bildung von Li_2Cl, und überdies sinkt der Erstarrungspunkt der Schmelze noch durch den Fortgang der Elektrolyse, weil man sich dadurch zum eutektischen Punkte hin bewegt.

Eine andere Anwendung der Schmelzpunkterniedrigung findet sich in den nach Seger[4]) genannten Kegeln, welche, aus Mischungen von Kaolin mit anderen Silikaten, Quarz, Borsäure und Bleioxyd angefertigt, in 60 Nummern eine Temperaturskala von 590° bis 1890° durch ihr Zusammenschmelzen angeben können und für die Messung von Ofentemperaturen vielfache Verwendung gefunden haben. Ob die Temperaturen ihres Zusammenschmelzens eutektische Temperaturen darstellen, ist jedoch nicht bekannt.

d) Erstarrung der Eruptivgesteine. Die allgemeinen Gesetze der Erstarrung binärer Gemische, speciell die Resultate der an den binären Salzgemischen angestellten Versuche, ermöglichen einige für die Geologie interessante Schlufsfolgerungen.

Der alte Streit zwischen Plutonisten und Neptunisten hat sich im Laufe des vorigen Jahrhunderts mehr und mehr zu

---

[1]) Liebigs Ann. 93, 277 (1855). — [2]) Berl. Ber. 35, 3612 (1902). — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 158. — [4]) Seger, Thonindustrie-Zeitung 1885, S. 121; 1886, S. 135, 229, oder le Chatelier et Boudonard, Mesure temp. élevées. 1900, S. 184.

Gunsten ersterer erledigt für die Bildung der Eruptivgesteine, nachdem es Fouqué und Levy, Bourgeois, Meunier, Dölter, Vogt und anderen gelang, eine grofse Anzahl gesteinbildender Mineralien und einige Gesteine auf rein feurig-flüssigem Wege nachzubilden.

Wenn jedoch auch allgemein zugegeben wird, dafs die Eruptivgesteine als das Erstarrungsprodukt feurig-flüssiger Magmen zu betrachten sind, so herrschen über die Ausscheidungsfolge der Mineralien aus denselben sehr viele streitige Meinungen, welche Zirkel noch 1893[1]) zu dem Ausspruch veranlafsten: „Ob es sich hierbei um allgemeine durchgreifende Gesetze handelt, ist noch eine offene Frage, welche eher verneint als bejaht werden zu müssen scheint."

Die Ursachen liegen einerseits in der grofsen Kompliziertheit der ursprünglichen Magmen. Vom Standpunkte der Phasenlehre betrachtet, ist die Anzahl Komponenten sehr grofs, die Anzahl der sich aus dem Magma abscheidenden festen Phasen nicht weniger. Wir finden da einfache Oxyde (Quarz, Aluminiumoxyd, Eisenoxyd, Zinnoxyd), Fluorcalcium, Sulfide, Doppelverbindungen von Oxyden oder Sulfiden, verwickelte Verbindungen, wie die meisten Silikate. Einige derselben treten in festen Verhältnissen auf, andere bilden in grofsem Mafsstabe Mischkrystalle, und viele dieser Phasen treten als Konglomerate auf, die auf eine gleichzeitige Abscheidung weisen.

Die experimentellen Untersuchungen, sogar einfacherer Systeme, sind bis jetzt nur sehr dürftig und haben erst in der letzten Zeit durch die Möglichkeit genauer Temperaturmessung mit dem Thermoelement und bequemer Regulierung derselben in elektrischen Öfen eine genügende Sicherheit erlangt.

Dennoch sind die Schwierigkeiten sehr grofs. Viele Silikate sind nicht dünnflüssig genug, um genaue Bestimmung von Schmelz- oder Erstarrungstemperaturen zu erlauben.

Findet die Erstarrung zu rasch statt, so kann vielerlei Übersättigung eintreten, dadurch die Ausscheidungsfolge und sogar

[1]) Lehrbuch der Petrographie I, S. 726.

die Art der sich bildenden Mineralien geändert werden und eventuell ein gröfserer oder kleinerer Teil zu einer glasartigen Masse erstarren, die sich nicht weiter differenziert, und die auch in vielen Eruptivgesteinen gefunden und dort die Glasbasis genannt wird.

Bereits über die Zusammensetzung der Magmen gehen die Ansichten weit auseinander. Während Bunsen[1]) in seiner äufserst belangreichen Abhandlung über die Prozesse der vulkanischen Gesteinsbildung Islands, deren zwei, die normaltrachytische und die normalpyroxenische, annahm, durch deren Mischung er alle vulkanischen Systeme aufzubauen meinte, haben spätere Untersucher sich zu einer stetigen Ausdehnung dieser Anzahl veranlafst gesehen, so dafs Loewinson-Lessing[2]) bereits zu 25 Haupttypen gelangt.

Weil daneben doch die Meinung vorherrscht, dafs alle diese Magmen einem Urmagma entstammen, so hat man sich bemüht, allerlei Ursachen für eine Differenzierung des flüssigen Magmas aufzufinden, über die sich bei Loewinson-Lessing eine gute Übersicht findet. Man hat unter anderen auf den Einfluſs der Schwere hingewiesen, welche in gröfseren Massen bestrebt sein wird, die schwereren Bestandteile in den unteren Schichten anzuhäufen; 2. auf die von Ludwig und Soret gefundene Konzentrationsänderung in einer Lösung durch ungleiche Temperaturverteilung; 3. auf die Trennung einer homogenen Flüssigkeit durch Abkühlung in zwei oder mehrere Schichten abweichender Zusammensetzung, welche weiter vom Druck affiziert wird.

Es ist ganz unmöglich, sich auch nur eine oberflächliche Idee über die Anwendbarkeit und Bedeutung dieser Faktoren zu bilden. Sogar die Möglichkeit der Schichtenbildung im Magma ist bis jetzt nicht durch Versuche erwiesen und kommt mir wenigstens bei den Silikaten eher unwahrscheinlich vor. Vielleicht mufs man für die Erze eine Ausnahme machen.

Näher der Wahrheit scheint mir die Meinung derjenigen

[1]) Pogg. Annal. 83, 197 (1851). — [2]) Studien über Eruptivgesteine. Abdruck aus Compt. Rend. Congrès Géologique von 1897. Petersburg. Stassulewitsch 1899.

Geologen zu kommen, welche die Hauptursache nur in der Krystallisationsdifferentiation suchen. Diese kann ohne Zweifel viel leichter zu grofsen Differenzen in Zusammensetzung zwischen den ersten und den späteren Ausscheidungen führen, speciell auch durch das Heruntersinken der ersten Krystalle; während die Differenzierung noch stärker wird, wenn teilweise Wiederaufschmelzung und Auflösung von Kontaktgesteinen stattgefunden hat.

Was nun die Krystallisation eines bestimmten Magmas anbetrifft, so hat Bunsen[1]) zuerst den Gedanken ausgesprochen, dafs man das Magma als eine Lösung betrachten mufs, und hat die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, dafs dabei, ebenso wie bei einer wässerigen Lösung, es vom Mischungsverhältnis abhängen wird, ob sich der eine oder andere Bestandteil zuerst ausscheidet. Er wollte damit die irrtümliche Meinung vieler Geologen seiner Zeit widerlegen, dafs die Ausscheidungsfolge der Mineralien aus dem Magma dieselbe sein sollte als diejenige ihrer Schmelzpunkte. Er weist darauf hin, dafs in den Graniten bald der Quarz vor dem Feldspat, bald in umgekehrter Folge, bald gleichzeitig sich abgesetzt haben.

Guthrie präzisiert diesen Gedanken gelegentlich seiner Untersuchungen über eutektische Punkte. Bereits in seiner ersten Abhandlung über Kryohydrate[2]) kommt er zu der Ansicht, dafs auch aus geschmolzenen Magmen sich zuerst bestimmte Mineralien ausscheiden und zuletzt das übrige zusammen zu einem Eutektikum erstarrt. Er kommt hierauf mehrmals zurück, besonders 1884 am Ende seiner Abhandlung über die Eutektika zweier Salze (siehe oben), wobei er den Glimmer als das Eutektikum der Granite betrachtet.

Mehrere Geologen, besonders Vogt (1884), Lagorio (1887), Teall (1888), Brauns (Chemische Mineralogie 1896) und Loewinson-Lessing (l. c.), haben sich dieser Auffassung angeschlossen und sie geologischen Problemen anzupassen gesucht.

Dabei läuft noch viel Unklarheit unter und eine grofse Neigung zu verfrühter Generalisierung. So ist Teall geneigt,

[1]) Über die Bildung des Granites. Zeitschr. geol. Gesellsch. **13**, 61 (1861). — [2]) Philos. Magaz. [4] **49**, 20 (1875).

als Eutektikum der sauren Gesteine ein Gemisch von 62,05 Proz. Feldspat und 37,95 Proz. Quarz anzusehen. Zirkel bezweifelt die allgemeine Giltigkeit dieser Zusammensetzung. Lagorio sieht die Glasbasis als die erstarrte Mutterlauge an und findet für ihre Zusammensetzung in den sehr sauren Gesteinen etwa:

$$(K, Na)_2O \,.\, Al_2O_3 \,.\, 10\,SiO_2.$$

Bei den Gesteinen mit kleinerem SiO_2- und gröfserem oder kleinerem Alkaligehalt wechseln die Zusammensetzungen der Glasbasis in den verschiedenen Klassen und innerhalb jeder Klasse sehr bedeutend, was auch wohl nicht anders zu erwarten war, und kommen darin auch beträchtliche Mengen (Ca, Mg) O vor.

Lagorio und Loewinson-Lessing halten noch an dem veralteten Begriff fest, dafs in einer flüssigen Mischung einige Bestandteile als Lösungsmittel, die anderen als Gelöstes aufgefafst werden müssen. So meint Loewinson-Lessing[1]), das diejenigen Bestandteile des Magmas, welche vorherrschen, als Lösungsmittel betrachtet werden müssen, während Lagorio dafür ein Silikat von der Formel $(K, Na)_2O \,.\, 2\,SiO_2$ ansieht, ohne dafs ich im stande bin, für diesen Ausspruch in seinen Glasbasisanalysen den mindesten Grund zu finden.

Es ist also auch in dieser Hinsicht daran zu erinnern, dafs, wie oben vielfach bemerkt wurde, gar kein Grund besteht, um einen oder mehrere Bestandteile dieser flüssigen Phase als Lösungsmittel zu betrachten. Wenn man aber diese Frage aufwirft, um dadurch zu entscheiden, welcher Bestandteil sich aus Mischungen verschiedenen Gehaltes zuerst ausscheidet, dann konnte man die eutektische Mischung einigermafsen als Lösungsmittel betrachten, weil dieselbe den am längsten flüssigen Rest bildet und seine Zusammensetzung die binären Lösungen in zwei Serien teilt, worin die Ausscheidungsfolge die umgekehrte ist. Natürlich ist das alles bei ternären und noch mannigfaltigeren Systemen viel verwickelter und kann erst in den folgenden Heften dieses Buches auseinandergesetzt werden.

In den letzten Jahren haben sich die Kenntnisse über die

[1]) l. c., S. 354 und 395 und Centralbl. Miner. Geol. Pal. 1900, S. 290.

Ausscheidungsfolge der Mineralien sehr vermehrt und einen wichtigen Beitrag geliefert, um die Giltigkeit der theoretischen Ansichten auch auf diesem Gebiete zu beweisen.

Teilweise ist dies hervorgegangen aus Erstarrungsversuchen an künstlichen Gemischen. So fand Vogt[1]) unter anderem die Ausscheidung von Enstatit, Augit, Wollastonit, abhängig vom Verhältnis $MgO + FeO : CaO$ in seiner Silikatschmelze, und so konnte Morozewicz[2]) in seinem nach grofsem Mafsstab in den Öfen einer Glashütte unternommenen Abkühlungsversuchen, bei wechselnden Verhältnissen von (K_2O, Na_2O, CaO) zu (MgO, FeO), Al_2O_3 und SiO_2, successive die Ausscheidung von Korund, Sillimanit, Spinell und Cordierit oder Konglomerate derselben beobachten.

Dölter[3]) hat dagegen eine gröfsere Anzahl Gesteine auf ihre Schmelzpunkte untersucht und dabei den Anfangspunkt der Verflüssigung und die Temperatur der Dünnflüssigkeit bestimmt. Es scheint, dafs diese Temperaturen, wenigstens bei Granit-, Lava- und Basaltarten meistens nicht mehr als 100° auseinander liegen. Ob seine niedrigsten Temperaturen eutektische Punkte darstellen, bleibt so lange unsicher, als nicht mehrere Gesteine derselben Art, aber mit anderem Mischungsverhältnis ihrer Mineralien untersucht sind.

Die höchsten Temperaturen waren in vielen Fällen jedoch nicht die Endpunkte der völligen Schmelzung. Letztere würden gröfseren Wert gehabt haben. Bei diesen Versuchen hatte er auch Gelegenheit zu bemerken, dafs nicht unter allen Umständen der am schwersten schmelzbare Bestandteil am längsten besteht. Bei den Graniten z. B. war das der Fall mit dem Quarz, dagegen verschwand in Leucitlava der schwer schmelzbare Leucit früher als Olivin und Augit.

Dadurch wurde auch experimentell die fortwährend wieder auftauchende Ansicht widerlegt, als ob die am schwersten schmelzbaren Mineralien diejenigen sind, welche sich am ersten ausscheiden.

---

[1]) Bihang. Sv. Akad. Handl. 9, 1 (1884). — [2]) Tschermak. Miner. Petrog. Mitt. 18, 1 (1899). — [3]) Ibidem 20, 210 (1901) und 21, 30 (1902).

Brauns, welcher[1]) diese Meinung in Nachfolge von Bunsen kräftig bekämpft und im allgemeinen am weitesten gegangen ist in der Auffassung, dafs für die Erstarrung der Schmelzen dieselben Gesetze wie für die der anderen Lösungen gelten, geht jedenfalls zu weit, wenn er die Bedeutung des Schmelzpunktes des betrachteten Minerals gänzlich verneint.

Dies ist wohl eine Folge davon, dafs man immer noch nicht genug von der Tatsache durchdrungen ist, dafs die Löslichkeitskurve zu gleicher Zeit die Schmelzkurve des betreffenden Bestandteiles ist[2]).

Die vielen Beispiele, welche bei den besprochenen binären Systemen für den Einfluſs der Lage des Schmelzpunktes gegeben sind, zeigen deutlich, dafs, je höher der Schmelzpunkt einer Komponente, um so gröfser im allgemeinen das Gebiet der Konzentrationen wird, woraus sich dieser als erste feste Phase ausscheidet.

Der gröfste Teil der Unklarheit in vielen geologischen Spekulationen fliefst aber aus dem Umstand, dafs wir es dort fast nie mit binären, sondern mit viel komplizierteren Systemen zu thun haben. Nur ein äufserst kleiner Teil der Fragen ist also nach dem Schema der Erstarrungen, die zu eutektischen Punkten führen, zu behandeln[3]).

Daneben müssen die Gesetze, welche für die Erstarrungen von Verbindungen und Mischkrystallen aus binären, ternären und weiteren Gemischen in den letzten Jahren an der Hand der Phasenlehre ausgearbeitet sind, zur Beleuchtung herangezogen werden.

Dafs dabei auch der Einfluſs des Druckes nicht zu vernachlässigen ist, leuchtet ein, und wir betrachten denselben § 4, VI.

Das Verdienst, zuerst auf die lohnenden Erfolge gewiesen zu haben, welche sich durch Anwendung der damals noch jungen Phasenlehre auf die Geologie erwarten liefsen, gebührt van Bem-

[1]) Tschermak. Miner. Petrog. Mitt. 17, 485 (1898) und Chem. Mineral. 1896. — [2]) Meyerhoffer hat hierauf noch einmal vor Kurzem hingewiesen. Zeitschr. f. Krystall. 36, 593 (1902). — [3]) So ist der Streit zwischen Beeke und Brauns, Tschermak. 17, 97 und 485 (1898) über den Einfluſs der Schmelzpunkte von Feldspaten, nach den später zu erörternden Gesetzen für die Erstarrung von Mischkrystallen, gegenstandslos.

melen, welcher in seiner Rektoratsrede vom 8. Februar 1889, zu Leiden gehalten, ausführlich diese Frage berührt hat. Erst jetzt beginnt diese Meinung Anklang zu finden.

5. Systeme aus zwei Nichtleitern.

Als fünfte und letzte Kategorie betrachten wir die Systeme aus zwei Nichtleitern, insofern dieselben nicht bereits in der ersten Kategorie (S. 212 u. f.) betrachtet sind. Sie umfafst eine aufserordentlich grofse Menge Systeme, da die meisten organischen Körper dazu gehören. Die strenge Trennung von den vorigen ist jedoch nicht ausführbar, da zwei Körper, die jede für sich Nichtleiter sind, in ihren Gemischen Leitungsvermögen zeigen können, und es jetzt noch einigermafsen ungewifs ist, ob man die äufserst geringe Leitfähigkeit vieler organischer und anorganischer Körper, die nicht zu den ausgesprochenen Salzen gehören, als Beweis für eine geringe Ionisation ansehen will, wie Walden[1]) vor kurzem betonte. Denn die Vereinigung aller Systeme aus Nichtleitern zu einer Kategorie geschieht eben aus dem Grunde, dafs bei Abwesenheit der Ionisation in den flüssigen Gemischen nur noch von einfachen, mehrfachen oder verbundenen Molekeln die Rede sein kann, so dafs diese Systeme im allgemeinen eine einfachere Konstitution aufweisen und also auch am meisten Gelegenheit bieten, Gesetzmäfsigkeiten in den Schmelzkurven zum Vorschein treten zu lassen. In dieser Hinsicht schliefst diese Kategorie sich an die erste an.

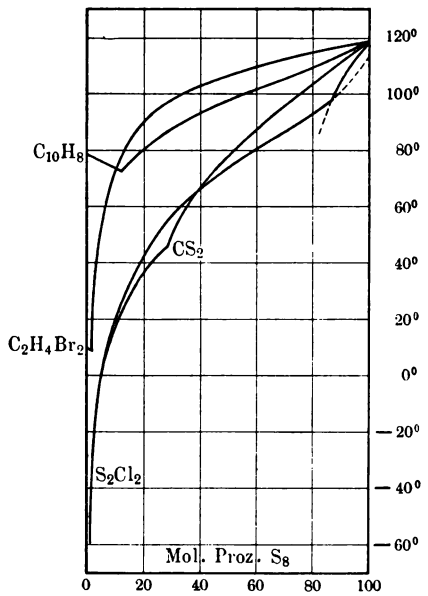
a) Anorganische Stoffe. Es bestehen meistens nur einige Andeutungen über die Löslichkeit der Metalloide in den Chloriden (Bromiden u. s. w.) oder Oxychloriden (Bromiden u. s. w.) derselben oder anderer Metalloide oder dieser Verbindungen ineinander. Retgers hat dieses Gebiet oberflächlich gestreift, als er seine (S. 233 angeführten) Untersuchungen zur Auffindung schwerer Flüssigkeiten anstellte.

Systeme, wie $AsBr_3$ mit AsJ_3, SnJ_4, HgJ_2, gehören in diese Kategorie, wenn diese Mischungen als Nichtleiter betrachtet

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 43, 385 (1903).

werden. Er beobachtete deutliche Erniedrigung des Schmelzpunktes des $AsBr_3$, doch wurden die Schmelzkurven und die Lage des dabei vermutlich auftretenden eutektischen Punktes nicht festgestellt. Fände in den Gemischen mit SnJ_4 und HgJ_2 doppelte Umsetzung statt, so gehörten dieselben zu den Systemen dreier Komponenten; doch ist auch dies noch zweifelhaft, denn er sah aus den gesättigten Lösungen sich SnJ_4 und HgJ_2 bei Abkühlung wieder ausscheiden.

Fig. 98.



Das einzige mir bekannte System, wobei die Schmelzkurven in ihrem ganzen Umfang bestimmt wurden, sind die Gemische aus Schwefel und S_2Cl_2[1]). Die S-kurve ist in Fig. 98 verzeichnet, in der Voraussetzung berechnet, dafs der Schwefel als Moleküle S_8 auftritt. Sie kommt sofort zur Besprechung.

b) Anorganische und organische Stoffe. Hiervon sind mehrere Systeme vollständig untersucht. Zuerst mehrere, worin Schwefel die anorganische Substanz ist. So hat van Bylert[2]) das System S + Naphtalin völlig bestimmt; Étard[3]) die Systeme aus Schwefel mit CS_2 und Äthylenbromid. Dieselben sind mit dem obengenannten S + S_2Cl_2 in Fig. 98 vereinigt. Alle diese Kurven sind für den Schwefel als S_8 berechnet, während für die

[1]) Aten. Dissertation, Amsterdam 1903. — [2]) Dissertation Amsterdam 1891. Diese Resultate sind nicht übernommen in seiner Abhandlung: Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 343 (1891). — [3]) Annal. de Chim. et Phys. [7] 2, 571 (1894). Die Angaben über Löslichkeit von S in Benzol und Hexan gehören nicht hierher, weil dabei in der Nähe des Schmelzpunktes des Schwefels Bildung einer zweiten flüssigen Schicht auftritt.

anderen Komponenten das normale Molekulargewicht angenommen ist. In Naphtalin ist nach van Bylert und Hertz[1]) beim Schmelzpunkt desselben der Schwefel als S_8 gelöst, in CS_2 beim Siedepunkt desselben nach Beckmann[2]) ebenso. In S_2Cl_2 konnte Aronstein[3]) keine übereinstimmende Werte beim Siedepunkt (138°) bekommen, doch scheint jedenfalls daraus hervorzugehen, dafs der Schwefel bei kleinen Konzentrationen als S_2 gelöst ist.

In $C_2H_4Br_2$ scheint bis jetzt die Molekelgröfse des Schwefels nicht bestimmt zu sein.

In folgender Tabelle sind die Mol.-Proz. S_8 und die Temperaturen der Schmelzkurven verzeichnet, wobei die eutektischen Daten fett gedruckt sind.

$C_{10}H_8$		$C_2H_4Br_2$		CS_2		S_2Cl_2				
t	Mol.-Proz. S_8	t	Mol.-Proz. S_8	t	Mol.-Proz. S_8	t	Mol.-Proz. S_8	t	Mol.-Proz. S_8	
78°	0	9°	0	−116°	0	−80°	0	65,6°	40,24	
75,5°	5,3	Eutekt.	unb.	Eutekt.	unb.	**−81,5°**	**1,0**	78,4°	55,04	
73,3°	**11,0**	9°	1,25	−116°	[4])0,91	−16°	4,2	83,0°	66,7	
79,0°	17,7	22°	1,77	− 61°	1,09	0°	5,9	95,6°	81,8	
84,6°	25,0	40°	3,26	− 11°	4,42	17,9°	9,9	103,2°	88,4	Monoklin
89,5°	33,3	50°	4,77	+ 11°	8,44	36,8°	17,1	110,4°	95,3	Monoklin
99,0°	54,0	72°	9,43	30,5	16,33	**55,2°**	**28,5**	119°	100	Monoklin
109,5°	82,0	95°	24,1	40°	21,97					
119°	100	108°	52,4	46°	27,58					
		119°	100	54°	31,33					
				65°	38,55					
				81°	53,34					
				98°	72,97					
				119°	100					

Zu diesen Daten ist folgendes zu bemerken. Die Schmelzpunkte von CS_2 und S_2Cl_2 sind so niedrig, dafs dadurch die Schwefelkurve sich bis zu den niedrigsten Konzentrationen ausdehnt und der eutektische Punkt fast mit dem Schmelzpunkt der anderen Komponente des Systems zusammenfällt. Auch bei

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 359 (1890). — [2]) Ibid. 5, 80 (1890). — [3]) Verhand. Kon. Akad. Wet., Amsterdam 6, 3, 1898. — [4]) Dieser Punkt stammt von Arctowski: Zeitschr. f. anorg. Chem. 11, 272 (1896).

$C_2H_4Br_2$, wiewohl dessen Schmelzpunkt viel höher liegt, ist dies noch der Fall, weil hier die S-Kurve viel rascher kleine Konzentrationen erreicht.

Arctowski (l. c.) hat durch einzelne Bestimmungen in der Nähe vom Schmelzpunkt des CS_2 die bereits früher (S. 229) besprochene falsche Meinung von Étard widerlegt, dafs hier die Löslichkeitskurve der anderen Komponente ein Ende nehmen würde. Dasselbe zeigte er auch noch an Jod, SnJ_4 und Brom. Die gesättigte Lösung des letzteren enthält bei — 116° sogar noch 21,8 Mol.-Proz. Br_2.

Eine andere falsche Meinung von Étard ist, dafs beim Siedepunkt des CS_2 ein Knickpunkt in der Schwefelkurve auftreten soll. Wie wir früher bei den wässerigen Salzlösungen besprochen haben (S. 225), kann ein solcher Knickpunkt theoretisch auftreten, nicht beim Siedepunkt des Lösungsmittels, sondern bei demjenigen der gesättigten Lösung, indem von dort an die Löslichkeit unter gröfserem Druck bestimmt wird. Das wäre hier nach Cossa[1]) 55°, während der Knick in der Kurve von Étard bei 47° liegt. Wie wir früher sahen, ist jedoch der zu erwartende Knick in solchen Fällen ganz unbedeutend, so dafs er im hiesigen Fall wohl einem Fehler zuzuschreiben ist.

Vergleichen wir nun weiter die verschiedenen Schwefelkurven, so sehen wir sehr wenig Übereinstimmung. Bereits nahe am Schmelzpunkt des Schwefels weichen sie sehr bedeutend von einander ab. Dies kann für einen Teil an fehlerhaften Versuchen liegen, denn nur bei S_2Cl_2 als Lösungsmittel ist darauf geachtet, ob man oberhalb 96° den Schwefel in rhombischer oder monokliner Form hatte, und sind deshalb zwei Kurven gefunden, die sich beim Umwandlungspunkt (96°) aneinander anschliefsen, worüber weiteres in § 5. Bei den anderen Lösungsmitteln scheint darauf nicht geachtet zu sein. Doch bleibt jedenfalls ein starker Unterschied zwischen den Kurven, der sich im weiteren Verlauf bestätigt. Nur die Schwefelkurven für CS_2 und S_2Cl_2 decken sich ziemlich genau unterhalb 20°, was eher befremdet, weil nach der

[1]) Berl. Ber, 1, 138 (1868). Er bestimmte Löslichkeiten von — 11° bis 55°, welche sehr gut mit denjenigen Étards stimmen.

Siedemethode die Formel des Schwefels in CS_2 und S_2Cl_2, bezw. S_8 und S_2 ist.

Man könnte diese starken Abweichungen dem Umstand zuschreiben, dafs die verschiedenen Stoffe, in Schwefel gelöst, auf verschiedene Weise von dem in der Berechnung der Molekelprozente angenommenen Molekulargewicht abwichen. Jedoch ist es wahrscheinlicher, dafs die Hauptursache im Schwefel liegt und dieser Stoff in den verschiedenen Gemischen und in dem grofsen Temperaturintervalle starken Wechsel in Molekulargröfse erleidet, wobei vielleicht noch Verbindungen zwischen Schwefel und den anderen Komponenten vorkommen. Auch ist nicht besonders untersucht, ob vielleicht Mischkrystalle entstehen.

Ebenso wie beim Schwefel sind auch beim Jod viele Untersuchungen über die Löslichkeit in organischen Stoffen angestellt. Arctowski hat dieselben wieder bis zu sehr niedrigen Temperaturen fortgesetzt bei CS_2, $CHCl_3$, C_6H_6 und Äther, jedoch in keinem Fall den eutektischen Punkt bestimmt.

Die Kurve für CS_2 sollte nach ihm bis 42° aus einer Aufeinanderfolge von sechs Geraden bestehen, was sicher auf Versuchsfehler zurückzuführen ist. Bei keiner dieser Untersuchungen wurde die Kurve weit genug fortgesetzt, um sie in ihrer ganzen Ausdehnung übersehen zu können.

Es ist also gänzlich unbekannt, ob die Jodkurven in der Nähe des Schmelzpunktes dieses Stoffes besser wie beim Schwefel übereinstimmen. Bei niedrigen Temperaturen ist das sicher nicht der Fall, denn die Löslichkeit des Jods nimmt in den von Arctowski benutzten Lösungsmitteln von CS_2 bis Äther bedeutend zu.

Die weitere Untersuchung der mittleren und höheren Teile dieser Jodkurven würde weitere Anhaltspunkte geben können für die Beurteilung der Zustände dieser Lösungen, da die Untersuchung von verdünnten Lösungen stets zu der Molekulargröfse J_2 geführt hat, obwohl die Farbe der Lösungen auf kompliziertere Verhältnisse weist[1]). Dabei ist dann natürlich auch stets zu

[1]) Siehe die Übersicht bei Beckmann: Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 107 (1895).

untersuchen, ob das Jod sich rein oder als Mischkrystall abscheidet, wie Beckmann (l. c.) beim C_6H_6 fand.

Auch die Löslichkeit von Brom in CS_2 wurde von Arctowski untersucht und war in Vergleich zu derjenigen des Jods sehr viel gröfser, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist.

t	Mol.-Proz. J_2	t	Mol.-Proz. Br_2
— 100°	0,09	— 116°	21,8
— 25°	1,03	— 110°	23,3
42°	9,40	— 95°	28,0

Hierin kommt also der Einfluſs der Lage des Schmelzpunktes der zweiten Komponente, ebenso wie wir dies in anderen Kategorien binärer Systeme beobachteten, zum Vorschein. Der eutektische Punkt im System $CS_2 + Br_2$ wird also sehr viel niedriger liegen als im System $CS_2 + J_2$, und der Gehalt an CS_2 in der eutektischen Lösung im ersteren Fall viel kleiner sein.

Von anderen hierher gehörigen Systemen sei nur auf Retgers' Untersuchungen[1]) über die Löslichkeit von Jod, Schwefel, Phosphor, AsJ_3, SbJ_3, HgJ_2, SnJ_4 in Methylenjodid (Schmelzp. 4°) hingewiesen, um zu zeigen, ein wie groſses Feld für Untersuchungen hier noch unbebaut liegt.

c) Organische Stoffe. Begreiflicherweise sind eine gröfsere Zahl binärer Systeme unter den organischen Körpern auf ihre Schmelzpunkte untersucht. Bereits 1854 hat Heintz[2]) ausführlich die Schmelzpunkte der Gemische von Fettsäuren untersucht, die er aus natürlichen Fetten dargestellt hatte. Dieselbe führten ihn zur Erkenntnis, daſs sie alle einander den Schmelzpunkt erniedrigen. Stellt man seine Daten graphisch dar, so sieht man, daſs die eutektischen Punkte nicht scharf hervortreten. Doch hat er bereits ganz richtig bemerkt, daſs das Gemisch, welches bei der tiefsten Temperatur erstarrt, keine chemische Verbindung ist, weil es keiner einfachen Formel entspricht und sich durch keine bestimmte Gestalt unterscheidet. Die Unter-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 335 (1893). — [2]) Pogg. Ann. 92, 188 (1854).

suchung war auch noch in anderer Hinsicht von Bedeutung, da er durch die Bestimmung aller Schmelzkurven der binären Gemische von Stearin-, Palmitin-, Myristin- und Laurostearinsäure erkannte, dafs viele andere früher von ihm angenommene Säuren nur Gemische der genannten vier waren.

Nähere Betrachtung der erhaltenen Kurven ist hier jedoch nicht am Platze, weil sich später gezeigt hat[1]), dafs die beiden ersten Säuren untereinander Mischkrystalle geben; wahrscheinlich also auch wohl die anderen.

Weitere systematische Untersuchungen über die Erstarrung binärer organischer Gemische fangen erst an seit 1884, also nachdem die wahre Bedeutung des eutektischen Punktes bereits klar erkannt war. Jedoch bleiben noch lange mehr oder weniger falsche Vorstellungen vorherrschend.

So sehen Palazzo und Battelli[2]) und Battelli und Martinetti[3]) die eutektische Lösung noch als eine molekulare Verbindung an und versuchen, dies durch Bestimmung der Mischungswärme der flüssigen Komponenten und der Schmelzwärmen der erstarrten Gemische[4]) sowohl, wie durch die Volumänderung beim Mischen im flüssigen oder festen Zustande[5]) zu beweisen.

Vignon[6]) untersucht Systeme aus Kohlenwasserstoffen, Aminen und Phenolen je zwei und zwei und findet dabei in vielen Fällen eutektische Mischungen, die er als Molekularverbindungen deutet. Der Irrtum geht teilweise daraus hervor, dafs er nur sehr wenige und dabei einfache Mischungsverhältnisse untersucht hat.

In einzelnen Beispielen findet er nur eine kontinuierliche Kurve, speziell bei Gemischen, worin Anthracen vorkommt, oder bei Gemischen aus Aminen und Phenolen. Dies würde jetzt aus der Bildung von Mischkrystallen zu erklären sein. Doch sind seine Versuche zu unvollständig für sichere Schlüsse.

Paternò[7]) will 1894 noch das Minimum des Gefrierpunktes in Gemengen von Paraxylol mit anderen Körpern mit molekularen

---

[1]) de Visser, Rec. trav. Chim. Pays.-Bas. 17, 182, 346 (1898). — [2]) Atti Acc. Torino 19, 674 (1884). — [3]) Ibid. 20, 1058 (1885). — [4]) Atti Acc. Lincei [4] 1, 621, 646 (1885). — [5]) Ibid. [4] 2, 246 (1886). — [6]) Bull. Soc. Chim. [3] 6, 387, 656 (1891). — [7]) Atti Acc. Lincei (5) 3, II, 175 (1894).

Verhältnissen verknüpfen, wiewohl er die beiden Kurven als Schmelzkurven der Komponenten auffafst. Auch 1897[1]) suchen Paternò und Ampola diesen Gedanken noch zu stützen durch die Ergebnisse einer grofsen Reihe Untersuchungen über Schmelzkurven von Gemischen, worin hauptsächlich Xylol oder Bromtoluol die eine Komponente bilden.

Étard hat auch für die Kategorie der organischen Gemische das Verdienst, zuerst sehr vollständige Kurven bestimmt zu haben, indem er als zweite Komponente Stoffe mit äufserst niedrigem Schmelzpunkt nahm, wie CS_2, $CHCl_3$ und C_6H_{12}. Doch verfiel er dabei in denselben Fehler, wie bei seinen anderen Versuchen mit dergleichen Lösungsmitteln (S. 250), dafs er die Löslichkeitskurve der hoch schmelzenden Substanz im Schmelzpunkte des Lösungsmittels anfangen liefs. Arctowski (l. c., S. 250) berichtigte dies wieder für Triphenylmethan, Naphthalin und Diphenylamin, indem er zeigte, dafs deren Löslichkeit bei — 115° (Gefrierpunkt von CS_2) noch einen deutlichen Wert hat.

Zu den ersten, welche die Bedeutung der Schmelzkurven organischer Mischungen und des eutektischen Punktes richtig deuteten, gehört Salkowski[2]), der die Schmelzkurven der Gemische aus Phenylessigsäure und Hydrozimtsäure bestimmte, um dadurch das Verhältnis beider Säuren in den Fäulnisprodukten von Eiweifskörpern bestimmen zu können.

Da es unterhalb des Schmelzpunktes der niedrigst schmelzenden Substanz (Hydrozimtsäure) natürlich zwei Mischungen mit demselben Schmelzpunkt giebt, entscheidet er über die Konzentration derselben, indem er untersucht, ob der gefundene Schmelzpunkt durch Zusatz einer kleinen Menge Phenylessigsäure erhöht oder erniedrigt wird.

Auch Miolati[3]), Pickering[4]), Schröder[5]), Dahms[6]), Roloff[7]), Crompton[8]), Speyers[9]) stellen sich auf den richtigen

---

[1]) Gazz. Chim. **27**, 481 (1897). — [2]) Berl. Ber. **18**, 321 (1885). — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **9**, 649 (1892). — [4]) Journ. Chem. Soc. **63**, 998 (1893). — [5]) Zeitschr. f. physik. Chem. **11**, 449 (1893). — [6]) Wied. Ann. **54**, 486 (1895) und **60**, 119 (1897). — [7]) Zeitschr. f. physik. Chem. **17**, 325 (1895). — [8]) Journ. Chem. Soc. **67**, 327 (1895). — [9]) Amer. Journ. Sc. **14**, 293 (1902).

Standpunkt. Ihre Untersuchungen, wodurch die Schmelzkurven einer sehr grofsen Anzahl Mischungen organischer Substanzen bis zu den eutektischen Temperaturen bestimmt wurden, bezweckten, entweder die Abweichungen vom Raoultschen Gesetze festzustellen, die bei gröfseren Konzentrationen beobachtet werden, und dieselben für Diskussionen über den Molekularzustand dieser Lösungen zu benutzen, oder allgemeine Gesetze für den ganzen Verlauf der Schmelzkurven und dadurch auch für die Lage der eutektischen Punkte zu ermitteln, oder solche Gesetze zu verifizieren.

Daneben giebt es dann noch vielerlei Beobachtungen über gegenseitige Verflüssigung beim Zusammenbringen organischer Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur. Diese Erscheinung scheint vielfach bei verschiedenen Kampferarten, Menthol, Thymol und Chloralhydrat oder -alkoholat untereinander, sowie mit anderen Substanzen stattzufinden.

Teilweise haben diese flüssigen Mischungen arzneiliche Verwendung erlangt. Eine Übersicht findet sich bei Schär[1]), während Pawlewski[2]) teilweise die Schmelzpunkte dieser Gemische bestimmte. Die eutektische Temperatur aller dieser Gemische mufs also ziemlich niedrig liegen, ist bei Kampfer und Chloralhydrat unterhalb — 20°. Da Menthol und Thymol unter den genannten Substanzen die niedrigsten Schmelzpunkte haben, ist es begreiflich, dafs eben diese beiden sich auszeichnen zur Verflüssigung anderer Substanzen, mit denen sie mischbar sind. In den meisten Fällen geschieht diese Verflüssigung unter Wärmeabsorption, ebenso wie bei der Darstellung eutektischer Gemische in den anderen besprochenen Gruppen der Fall war Nur bei Thymol mit Chloralhydrat oder -alkoholat trat Temperaturerhöhung beim Schmelzen ein; es hat sich also dabei wohl eine Verbindung

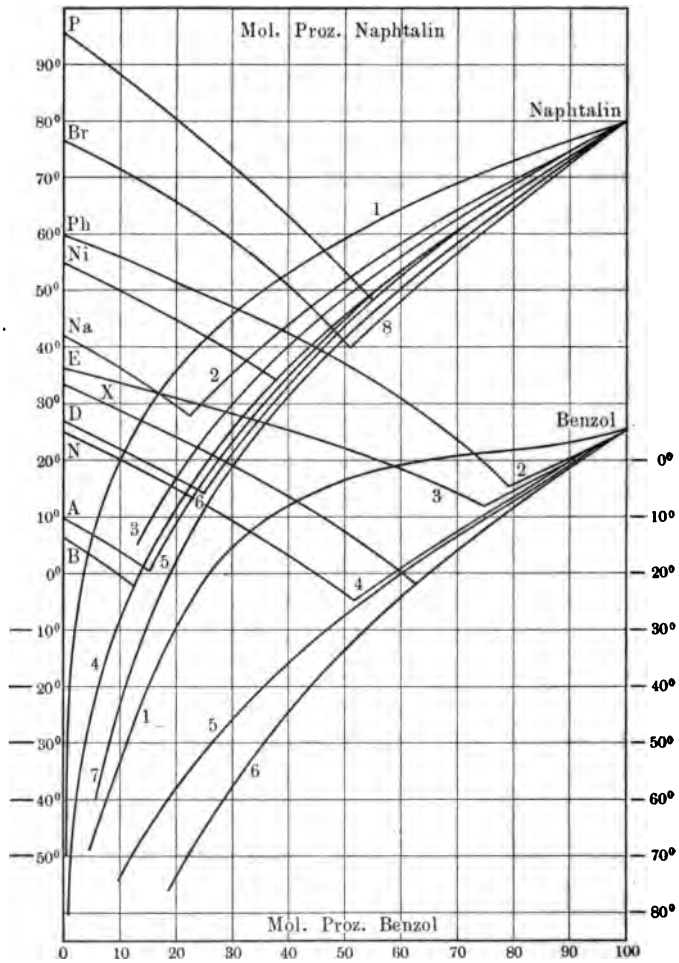
---

[1]) Archiv der Pharm. 233, 5 (1895). Nach einer späteren Mitteilung, Chemiker-Zeit. 27, 544 (1903) löst Chloralhydrat oder eine konzentrierte wässerige oder alkoholische Lösung desselben die verschiedenartigsten organischen Substanzen, wie Alkaloide, Glykoside, Harze, Öle, Fette, Farbstoffe. — [2]) Anz. Akad. Wiss. Krakau, Mai 1893, referiert bei Roloff (l. c.).

gebildet, die sich bei weiterer Abkühlung ausscheiden würde. Dies verdient nähere Untersuchung.

Was nun die grofse Reihe der Systeme betrifft, für die durch die bereits genannten Beobachter die völligen Schmelzkurven be-

Fig. 99.

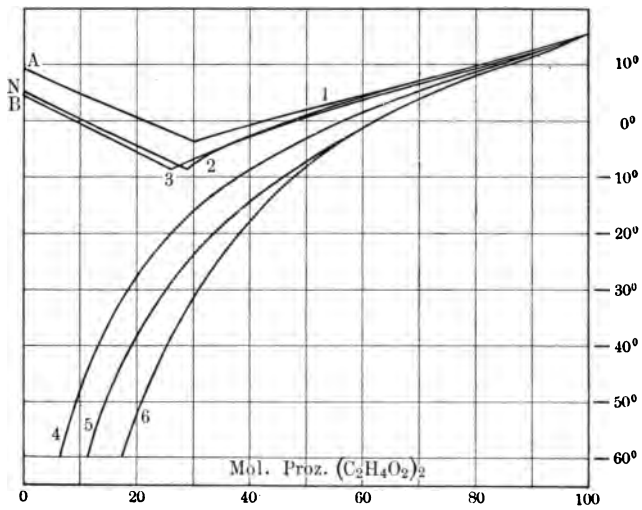


stimmt wurden, so ist es zur Erreichung allgemeiner Gesichtspunkte angemessen, wieder ebenso wie bei den zuvor besprochenen

Gruppen, diejenigen Systeme miteinander zu vergleichen, die eine Komponente gemein haben.

Miolati, Dahms, Roloff und Schröder hatten dies bereits für ihre eigenen Untersuchungen getan — Schröder ebenso für einige Systeme von Étard —, um dadurch die Schmelzkurven einer Komponente auch bei grofsen Konzentrationen allerlei anderer Substanzen, die als zweite Komponente angewandt wurden, zu übersehen. Sie haben dabei die Konzentration bereits dargestellt in Molekeln auf 100 Mol. der beiden Komponenten, ebenso wie oben stets von mir getan wurde.

Fig. 100.



Ich habe aus den gesamten Untersuchungen diejenigen als Beispiele gewählt, wofür eine grofse Zahl Kurven bekannt sind, und darunter mehrere, die sich über eine sehr grofse Strecke der Konzentrationen ausdehnen, sodafs eventuelle Übereinstimmungen oder Abweichungen am deutlichsten hervortreten können.

Dabei habe ich auch Kurven von Pickering aufgenommen. Derselbe hatte die Konzentration seiner Lösungen auf 100 Mol. des Lösungsmittels angegeben und bekam dadurch Schmelzkurven, die meist bedeutend zur Abscissenachse konvex waren. Nach Umrechnung auf 100 Mol. Lösung werden sie meist konkav. Auch

einzelne Daten von Battelli und von Paternò wurden auf Mol.-Proz. umgerechnet.

In Fig. 99 (a. S. 256) finden sich die Schmelzkurven für mehrere Systeme, worin entweder Naphtalin oder Benzol die eine Komponente bilden, in Fig. 100 (a. v. S.) ebenso für Essigsäure.

Systeme mit Naphtalin[1]).

Kurve	Zweite Komponente	Andeutung	Beobachter
1	Hexan	—	Étard
2	Naphtylamin	Na	Battelli
3	Tetrachlorkohlenstoff .	—	Schröder
4	Schwefelkohlenstoff . .	—	Étard
4	Benzol	B	Schröder-Pickering
4	Nitronaphtalin	Ni	Battelli
5	Äthylenbromid	A	Dahms
5	Chlorbenzol	—	Schröder
6	Diphenylmethan	D	Miolati
6	Phenanthren	P	„
7	Chloroform	—	Étard
8	Bromkampfer	Br	Battelli

Systeme mit Benzol.

Kurve	Zweite Komponente	Andeutung	Beobachter
1	Methylalkohol	—	Pickering
2	Phenol	Ph	Dahms
3	Essigsäure	E	„ -Pickering
4	Nitrobenzol	N	„
5	Schwefelkohlenstoff . .	—	Pickering
6	Äther	—	„
6	p-Xylol	X	Paternò

Systeme mit Essigsäure.

Kurve	Zweite Komponente	Andeutung	Beobachter
1	Äthylenbromid	A	Dahms
2	Nitrobenzol	N	„
3	Benzol	B	„
4	Essigsäureanhydrid . .	—	Pickering
5	Äther	—	„
6	Methylalkohol	—	„

[1]) Die Temperaturangaben für diese Systeme befinden sich zur linken Seite der Figur, diejenige für die Systeme mit Benzol zur rechten Seite.

Betrachten wir jetzt zuerst die Naphtalinkurven, so haben sie den gemeinschaftlichen Charakter, dafs sie konkav zur Abscissenachse sind. Die molekulare Erniedrigung des Schmelzpunktes des Naphtalins wird also mit steigender Konzentration der zugefügten zweiten Komponente stets gröfser. Diese Lage findet sich auch bei vielen Kurven der zweiten Komponente mehr oder weniger deutlich wieder, und ebenso bei vielen anderen nicht aufgenommenen Kurven. Die Kurven 4 bis 7, welche für acht verschiedene Zusätze gelten, liegen über eine sehr grofse Strecke einander sehr nahe und ihre Anfangsrichtung stimmt mit dem theoretischen Wert der Depression des Schmelzpunktes des Naphtalins überein. Die anderen weichen mehr oder weniger ab, am meisten die Hexankurve von Étard, die viel zu hoch liegt. Diejenigen Kurven, welche sich über eine grofse Strecke ausdehnen, weil der Erstarrungspunkt der zweiten Komponente sehr niedrig liegt, nähern sich zuletzt wieder einander, weil sie alle schliefslich sehr nahe der zweiten Vertikalachse kommen.

Über die Ursachen der Abweichungen in den mittleren Teilen ist im allgemeinen wenig bekannt. Nur Battelli hat durch die Bestimmung von Mischungs- und Erstarrungswärmen die Möglichkeit geschaffen, seine Kurven einer näheren Betrachtung (s. § 4, V., 4) zu unterwerfen. In keinem einzigen Beispiel ist konstatiert, ob sich reines Naphtalin oder Mischkrystalle ausscheiden. Bei der Berechnung der Konzentration ist für alle Substanzen ebenso wie für Naphtalin das normale Molekulargewicht angenommen. Ein Teil der Abweichungen zur linken Seite wäre einer Bildung von associierten Molekeln der zugefügten Komponente zuzuschreiben.

Die Systeme, worin Benzol die gemeinschaftliche Komponente bildet, zeigen für die Kurven 2 bis 6 im Anfang eine gute Übereinstimmung. Ihre Richtung stimmt dann auch mit der theoretischen Depression für das Benzol. Im Gegensatz zu den Naphtalinkurven wird aber bei wachsender Konzentration die molekulare Erniedrigung zuerst kleiner, deshalb laufen die Kurven konvex zur Abscissenachse; erst bei etwa 20 Proz. nimmt die

Erniedrigung wieder zu, haben die Kurven also einen Wendepunkt und werden in der Folge konkav [1]).

Die Übereinstimmung bei den Kurven 2 und 3 wird nur dann erhalten, wenn man Phenol und Essigsäure bimolekular in Rechnung bringt [2]). Die Kurven 5 und 6 sind wieder sehr weit fortgesetzt. Zwischen diesen liegen auch noch die Kurven für Pyridin und Methylamin nach Pickering und für Äthylenbromid nach Dahms. Es giebt also auch beim Benzol ein ähnliches Kurvenbüschel, wie bei Naphtalin, für eine gröfsere Anzahl zugefügter Substanzen, wobei die Annäherung ziemlich gut ist, event. unter Annahme von Doppelmolekeln für einzelne dieser Substanzen.

Die Kurve 1, welche die Erstarrungspunkte des Benzols in seinen Mischungen mit Methylalkohol darstellt, ist jedoch sehr abweichend (und fast dieselbe Lage haben die Kurven für die Mischungen mit Äthyl- und Propylalkohol nach Pickering), wiewohl sie auch für Molekeln $(CH_3OH)_2$ berechnet wurde. Sogar der Anfang stimmt nicht. Durch Annahme noch gröfserer Komplexe wäre die Kurve mehr nach rechts zu verschieben. Auch hier ist die Frage offen, ob sich nicht Mischkrystalle bilden.

Eine derartig starke Abweichung findet sich bei Schröder in den Kurven für p-Dibrombenzol in seinen Mischungen mit Alkoholen.

In Fig. 100 ist bei der Darstellung aller Kurven die Essigsäure immer als Doppelmolekel, die anderen Substanzen als einfache berechnet. Nur unter dieser Annahme fallen die Essigsäurekurven über eine gröfsere Strecke zusammen [3]). Die Richtung dieser Kurven bleibt fast gerade bei 1 bis 3, während 4 bis 6 wieder stark konkav zur Abscissenachse werden. Dadurch weichen sie bei gröfserer Konzentration der zugefügten Komponente stark auseinander. (Nähme man für Methylalkohol auch

[1]) Dasselbe findet sich in ein paar Diphenylaminkurven von Étard. — [2]) Ebenso bekommt man für die p-Xylolkurven von Paternò gute Anfangsrichtung, wenn man gelöstes Phenol, Essigsäure und Trimethylcarbinol bimolekular berechnet. — [3]) Ebenso steht es bei den Phenolkurven nach Dahms in den Gemischen mit Benzol, Äthylenbromid und Nitrobenzol, wenn man Phenol bimolekular nimmt.

Association an, so wäre die Abweichung noch stärker.) Sehr starke Abweichungen, fast von Anfang an, fand Dahms bei Mentholkurven in Gemischen mit Benzol, Nitrobenzol und Äthylenbromid. Es finden hier also wohl komplizierte Verhältnisse im flüssigen Zustande statt, wenn sich keine Mischkrystalle ausscheiden.

Von anderen vereinzelten Kurven will ich noch hervorheben, dafs nach Kuriloff[1]) die Kurven des β-Naphtols und des β-Naphtolpikrats in Gemischen mit Benzol und nach Hollmann[2]) die Kurve für Paraldehyd in Gemischen mit Acetaldehyd Beispiele von Kurven sind, die sich sehr weit bis zur zweiten Achse ausdehnen und fast asymptotisch derselben nähern, weshalb auch der eutektische Punkt in beiden Fällen sehr nahe mit dem Schmelzpunkte des Benzols oder des Acetaldehyds zusammenfällt.

Was die Lage des eutektischen Punktes anbetrifft, so lehren die Figuren 99 und 100, dafs, ebenso wie in den früher betrachteten Kategorien, im allgemeinen bei einer Serie Systeme, worin die eine Komponente dieselbe bleibt, die eutektische Temperatur um so niedriger liegt, je niedriger die Erstarrungstemperatur der zweiten Komponente. Auch ist ziemlich allgemein der Gehalt der ersten Komponente um so kleiner, je niedriger die Lage des eutektischen Punktes. Jedoch würde diese Angabe allgemeine Gültigkeit nur dann haben, wenn alle Kurven der ersten Komponente genau zusammenfielen und alle Kurven der zweiten Komponente parallel wären. Aus derselben Ursache braucht die Lage des eutektischen Punktes nicht bei der Konzentration 50 Proz. zu sein, wenn die Schmelzpunkte der beiden Komponenten gleich sind, wiewohl bisweilen die Annäherung daran grofs ist.

d) Isomere Körper. Schliefslich lohnt es sich noch, besonders die Verhältnisse bei organischen Körpern zu betrachten, die isomer sind. Hierzu können alle diejenigen Arten der Isomerie gerechnet werden, wobei im flüssigen Zustande die beiden Körper verschieden sind, denn nur in diesem Falle sind die beiden Körper als zwei

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 23, 683 und 24, 443 (1897). — [2]) Ebenda 43, 129 (1903).

Komponenten anzusehen, wie wir am Ende des zweiten Buches besonders erörtern werden.

Es gehören hierzu also Polymerie, Struktur- und Ortsisomerie, geometrische und optische Isomerie.

Untersuchungen über die Schmelzkurven organischer Körper mit ihren Polymeren fehlen fast völlig. Nur beim Acetaldehyd sind neuerdings die Schmelzkurven der Gemische mit Paraldehyd bestimmt, die bereits angeführt wurden. Die beiden Kurven enden in einem eutektischen Punkt.

Dasselbe wird voraussichtlich wohl meistens der Fall sein, da weder Verbindungen noch Mischkrystalle in derartigen Systemen wahrscheinlich sind. Die Untersuchung von Hollmann hat sich weiter auf die Umwandlung von Acet- und Paraldehyd ineinander bei Zufügung von Katalysatoren gerichtet und dabei hat sich gezeigt, wie die Kenntnis der Schmelzkurven die Deutung dieser Erscheinungen erleichtert. Auf diese Seite der Untersuchung gehen wir jetzt nicht weiter ein, sondern betrachten dieselbe am Schluſs des zweiten Buches, wo diejenigen binären Systeme behandelt werden, die unter Umständen in ein System einer Komponente übergehen.

Von strukturisomeren Körpern waren mir keine bekannt, bei denen die Schmelzkurven der Gemische studiert waren. Smits[1]) hat jedoch auf meine Veranlassung für die isomeren Chloride der o-Sulfobenzoësäure ein solches studiert. Remsen[2]) hatte bei der Bereitung desselben ein Gemisch zweier Isomeren erhalten, von denen das symmetrische bei 79° schmolz:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} SO_2Cl \\ COCl \end{matrix}$$

und das unsymmetrische bei 22°:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CCl_2 \\ \quad > O \\ \diagdown SO_2 \end{matrix} .$$

Wiewohl nun letzteres seinen Schmelzpunkt durch Umkrystalli-

---

[1]) Berl. Ber. 36 (1903). — [2]) Amer. Chem. Journ. 17, 347 (1895) und 18, 791 (1896).

sieren aus Petroläther nicht änderte, gelang es List[1]) doch nachzuweisen, dafs dasselbe auch noch ein Gemenge von symmetrischem und unsymmetrischem Chlorid war, welches letztere in reinem Zustande bei etwa 40° schmilzt. Es war nun einigermafsen wunderbar, wie Remsen das Chlorid von 22° für einheitlich hatte halten können. Die Untersuchung der Schmelzkurven der Gemische der beiden von List bereiteten Chloride erwies nun, dafs wir hier zwei Kurven bekommen, die sich in einem eutektischen Punkt begegnen, welcher bei 20° liegt und einer Mischung von 36 Proz. symmetrischem und 64 Proz. asymmetrischem Chlorid entspricht. Diese Zusammensetzung stimmt mit derjenigen, welche List dem Chlorid von 22° zugeschrieben hatte, völlig überein. Es hat also Remsen beim Umkrystallisieren immer ein Gemisch der beiden Chloride bekommen, die der eutektischen Mischung entsprach. Dies ist sehr leicht möglich, wenn die Temperatur des Umkrystallisierens nahe bei der eutektischen liegt und sich das Verhältnis der beiden Körper in gesättigter Lösung wenig mit der Temperatur ändert. Dazu mufs dann noch kommen, dafs die beiden Krystallarten sich — wie hier der Fall ist — wenig unterscheiden, so dafs man ihre mangelnde Einheitlichkeit nicht mit dem Auge erkennen kann. Es ist nicht unmöglich, dafs mehrere organische Isomere sich bei näherer Untersuchung als nicht einheitlich erweisen werden.

Ein Beispiel dafür lieferte vor kurzem Michael, dessen Isozimmtsäure sich als ein ziemlich konstant auftretendes Gemisch von Allo- und Hydrozimmtsäure entpuppte[2]).

Wie sehr die einfachen Kenntnisse der Erstarrungsverhältnisse binärer Systeme auch in der organischen Chemie von grofsem Nutzen sein können, hat in den letzten Jahren Holleman[3]) gezeigt, indem er die Schmelzkurven als Mittel benutzte, um quantitativ die Mengen der Isomeren festzustellen, welche bei Nitrierung von Halogenbenzolen, Halogenbenzoesäure oder

[1]) Berl. Ber. 31, 1648 (1898). Bei Destillation unter 20 mm Druck wird nämlich nur das symmetrische Chlorid zersetzt. — [2]) Berl. Ber. 36, 900 (1903). — [3]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 19, 188, 364 (1900); 20, 206, 352 (1901) und 22, 263 (1903).

Nitroanisolen unter verschiedenen Bedingungen entstehen. Streng ist diese Methode natürlich nur anwendbar, wenn sich nur zwei Isomere bilden.

Jedoch hat er auch bei geringer Menge eines dritten Isomeren mit Erfolg die Methode benutzt, indem er dann bei einer Temperatur, welche wenig oberhalb der eutektischen Temperatur der zwei Hauptbestandteile lag, die Beimischung mit einem Teile dieser beiden absaugte und darin die Menge des dritten Isomeren mittels der Dichte bestimmte[1]). Es kann diese Methode ausgedehnte Anwendung finden, wenn die organischen Chemiker sich mehr der quantitativen Seite der organischen Reaktionen widmen. Die Kurven, welche Holleman bestimmte, geben zu keiner besonderen Bemerkung Veranlassung, weil die Anzahl der betrachteten Isomeren noch gering war.

Ein erster Versuch, den Einfluſs der Ortsisomerie auf die Lage der Schmelzkurven klarzulegen, findet sich in einer neueren Arbeit von Jäger[2]). Derselbe untersuchte die Tribromtoluole, von denen es sechs Isomere giebt, welche folgende Schmelzpunkte aufweisen:

Nr.	Struktur $1 = CH_3$	Schmelzpunkt
1	1245	113,0°
2	1345	90,5°
3	1246	68,5°
4	1236	60,5°
5	1235	52,5°
6	1234	50,0°

Es sind hier also 15 binäre Systeme möglich, deren Schmelzkurven (also 30) alle bestimmt wurden.

Von den 15 Systemen geben 14 zwei Kurven, die zu einem eutektischen Punkt führen, und von denen Jäger sich mikroskopisch überzeugte, daſs sie keine Mischkrystalle in nennenswertem Betrage geben, indem die zweite Komponente auch bei geringem Gehalt im erstarrten Gemisch zu beobachten war. Da-

[1]) Diese Methode ist nur dann fehlerlei, wenn das Verhältnis der zwei Isomeren in der eutektischen Mischung nicht merkbar geändert wird durch die Beimischung der dritten. — [2]) Dissert. Leiden 1903.

n bildeten Nr. 3 und 5 eine vollständige Reihe Mischkry-
e[1]); diese werden daher jetzt nicht weiter besprochen.

In Fig. 101 und 102 die Systeme verzeich- in denen Nr. 1 und 2 Komponenten auftreten. sieht, dafs die Schmelz- en von Nr. 1 mit Nr. 2, , 5 sich vollkommen en. Dasselbe ist auch Fall für die Kurven von 3 mit Nr. 1, 4, 6; für 4 mit Nr. 2, 3, 5; für 5 mit Nr. 1, 4, 6. Dagegen weichen alle en für Nr. 2 (Fig. 102) oder weniger von ein- r ab, indem sie sich bei 1, 4, 6 bis 30 Proz. ischung decken. Eben- sind die Kurven für 6 sehr deutlich ver- den, und überdies eine lne Kurve bei den ren, wie die Kurve von 1 mit 6. Nr. 2 ist gonal, Nr. 6 rhombisch, anderen sind monoklin. Isomeren, die sich kry- graphisch am nächsten n, geben auch die te Übereinstimmung in Kurven. Weitere Untersuchungen sind nötig, bevor auf m Gebiete allgemeinere Schlufsfolgerungen zulässig sind.

Fig. 101.

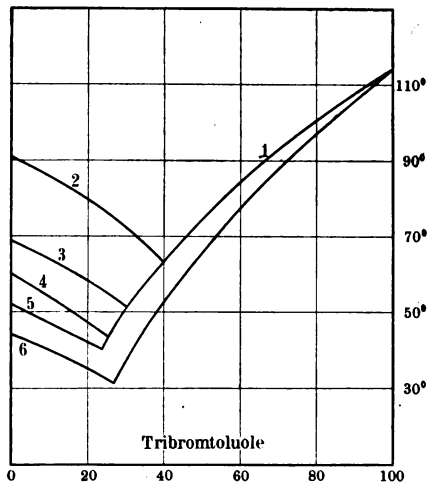
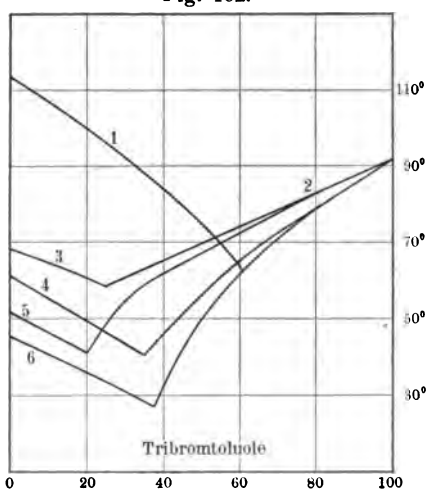


Fig. 102.



[1]) Holleman hat auch bei o- und m-Nitrobenzoesäure Andeutung für Mischkrystalle gefunden: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 17, 247, 329 (1898).

In Fig. 101, wo die eine Serie Kurven sich fast decken und die der anderen Komponenten nahezu parallel sind, findet sich die Regel über die Lagen der eutektischen Punkte für Nr. 1 mit 2 bis 5 bestätigt; in Fig. 102 und bei vielen anderen, wo die Kurven weniger regelmäfsig sind, versagt dieselbe dagegen.

Bei den Stereoisomeren sind mir keine Schmelzkurven bekannt. Auch hier liegt die Gefahr vor, dafs man eutektische Gemische für einheitliche Körper angesehen hat. So scheint es mir fraglich, ob das flüssige Acetylendijodid von Keiser[1]), das bei -21^0 erstarrt, nicht ein eutektisches Gemisch eines symmetrischen Chlorids mit dem bei 73^0 schmelzenden asymmetrischen ist.

Bei den optischen Isomeren schliefslich mufs, wegen der vollkommenen Gleichwertigkeit der rechts- und linksdrehenden Antipoden, die Lage der beiden Schmelzkurven völlig symmetrisch sein, also der eutektische Punkt bei 50 Mol.-Proz. liegen und die eutektische Mischung optisch inaktiv sein. Da jedoch optische Antipoden auch racemische Verbindungen oder pseudoracemische Mischkrystalle bilden können, die niedriger schmelzen als ihre aktiven Komponenten, so ist die Bestimmung des Schmelzpunktes der inaktiven Mischung allein nicht entscheidend für ihre Natur, und erst die Untersuchung des totalen Kurvenverlaufs kann völlige Sicherheit geben, wie ich[2]) betont habe.

Die Untersuchungen, welche meiner Abhandlung folgten, brachten nun sehr viele Beispiele, worin sich die inaktive Mischung durch die Schmelzkurven als eine racemische Verbindung, und einzelne, worin dieselbe sich als pseudoracemischer Mischkrystall erwies, aber kein einziger Fall wurde bis jetzt beobachtet, wo sich das inaktive Gemisch als Konglomerat erwies, weil sein Schmelzpunkt der eutektische Punkt zweier Schmelzkurven war. Wohl hat Fischer[3]) bei niedriger Temperatur aus einer Lösung d- und l-Gulonsäurelacton gesondert bekommen und damit bewiesen, dafs bei gewöhnlicher Temperatur zwischen beiden keine racemische Verbindung besteht; aber die Schmelzkurve ist

[1]) Americ. Chem. Journ. 21, 261 (1899). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 494 (1899). — [3]) Berl. Ber. 25, 1025 (1892).

nicht bestimmt, deshalb könnte sich aus der Schmelze noch eine Verbindung absetzen, welche dann bei Abkühlung sich irgendwo zerlegen müfste. Die Verbindung wäre dann eine endotherme. Ebenso weifs man durch Löslichkeitsversuche von Marckwald [1]) und Pomeranz [2]), dafs inaktives valeriansaures Silber ein Konglomerat der beiden Antipoden ist, doch ist hier keine Schmelzung möglich, daher der Zustand bei höheren Temperaturen unbekannt.

Wegen der völligen Symmetrie wird ein inaktives Gemisch der Antipoden auch aus einem Lösungsmittel sich immer als inaktives Gemisch abscheiden, unabhängig von der Temperatur. Die Trennung der beiden Komponenten ist also nur mechanisch möglich, wenn die d- und l-Krystalle sich grofs genug ausscheiden und durch hemiedrische Flächen sich kennzeichnen. Die weitere Besprechung der Trennungsweisen durch Lösungsmittel gehört jedoch ins dritte Buch.

V. Theoretisches über die Schmelzkurven.

Nachdem im Vorhergehenden eine gröfsere Anzahl Beispiele binärer Gemische aus allerlei Kategorieen chemischer Körper vorgeführt wurden, deren Schmelzkurven in gröfserer oder geringerer Ausdehnung bestimmt waren, ist hier der Ort, die Frage zu besprechen, durch welche allgemeine Gesetze ihre Lage beherrscht wird.

1. Formeln für Teilstücke der Schmelzkurven.

Die ersten Andeutungen über Regelmäfsigkeiten in der Lage der Kurve wurden für das obere Ende derselben gefunden, d. h. für die Gefrierpunktserniedrigung einer Komponente durch Zusätze einer zweiten. Die von Blagden, Rüdorff und de Coppet an Salzlösungen erhaltenen Resultate führten noch zu keinem einfachen Gesetz. Dieses wurde zuerst von Raoult gefunden, als er auch Nichtelektrolyte in Wasser und anderen Lösungsmitteln untersuchte, und van 't Hoff [3]) fand dafür auf thermo-

[1]) Berl. Ber. 32, 1090 (1899). — [2]) Monatsh. Chem. Juli 1902. — [3]) Kongl. Svenska Vet. Akad. Handl. 21, 17 (1886); Arch. Néerl. 20, 55 (1886) oder Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 481 (1887).

dynamischem Wege mittels seiner Theorie des osmotischen Druckes die bekannte Formel:

$$\Delta_1 = \frac{0.02\,T^2}{q},$$

worin Δ_1 die Schmelzpunktserniedrigung bei Auflösung von 1 Mol. des Zusatzes in 100 g Lösungsmittel, T seine absolute Schmelztemperatur, q die Schmelzwärme in Grammkalorien pro Gramm bedeutet. Nimmt man die Konzentration, wie wir stets getan haben, molekular und nennt Δ die Erniedrigung durch 1 Mol. auf 100 Mol. des Lösungsmittels, so ist dieselbe M-mal kleiner, wenn M sein Molekulargewicht ist. Im Nenner kommt also Mq, statt dessen man auch $Q =$ die Schmelzwärme pro Grammmolekel des Lösungsmittels (in Grammkalorien) setzen kann, also:

$$\Delta = \frac{0.02\,T^2}{Q} \quad \cdots\cdots\cdots \quad (1)$$

Bekanntlich wurde bei der Ableitung dieser Formel vorausgesetzt, dafs die Lösung sehr verdünnt, also die Menge des Zusatzes sehr gering sei. In derselben Abhandlung kam van 't Hoff zu einer anderen Formel für die Änderung der Löslichkeit einer festen Substanz mit der Temperatur:

$$\frac{dlc}{dt} = \frac{Q}{2T^2} \quad \cdots\cdots\cdots \quad (2)$$

worin c die Konzentration der Lösung, die gering vorausgesetzt wurde, und Q die Lösungswärme ist, beide wieder auf molekulare Quantitäten der gelösten Substanz bezogen. Er bestätigte [1]) die Formel an einer Reihe von 17 organischen und anorganischen Substanzen in wässeriger Lösung und fand ziemlich gute Übereinstimmung, wenn er aus den Daten für die Löslichkeit bei zwei nicht zu weit auseinander liegenden Temperaturen die Lösungswärme bestimmte und diese mit den vorhandenen thermischen Daten verglich. Dabei wurde noch kein Gewicht darauf gelegt, welche Art der Lösungswärme hier zu benutzen sei.

Für die Salze, deren Löslichkeit betrachtet wurde, mufste

[1]) Siehe die Tabelle: Ostwalds Lehrbuch d. Allgem. Chem. I, 1059 oder van 't Hoffs Vorlesungen 1, 29.

aufserdem im Nenner des zweiten Gliedes der Gleichung (2) der Faktor i zugefügt werden, weil 2 der Wert der Gaskonstante R aus der Gasgleichung $pV = RT$ ist, ausgedrückt in Wärmemafs für eine molekulare Quantität, und bei der Übertragung auf den osmotischen Druck gelöster Stoffe statt R ein $i$mal gröfserer Wert zu nehmen ist für Stoffe wie Elektrolyte, von denen jede Molekel in der Lösung zu i Teilchen wird.

Noch vor van 't Hoff hatte Le Chatelier[1]) eine ähnliche Formel für die Löslichkeitsänderung mit der Temperatur aus einer bereits aus dem Jahre 1858 stammenden Formel von Kirchhoff für die Dampfdruckänderung einer gesättigten Lösung mit der Temperatur abgeleitet, indem er mittels der Abhängigkeit zwischen Dampfdruckänderung und Konzentration letztere einführte. Da nun jedenfalls für Salzlösungen (die auch er betrachtete) diese Abhängigkeit weder einfach noch bei wechselnder Temperatur konstant ist, so sah seine Formel[2]) weniger einfach aus. Le Chatelier wandte sie hauptsächlich an, um zu zeigen, dafs Stoffe, die sich unter Wärmeabsorption lösen, eine mit der Temperatur wachsende Löslichkeit besitzen.

Auch er äufserte sich zuerst nicht klar über die Art der Lösungswärme, die in der Formel (2) auftritt, erkannte aber bald[3]), dafs dies diejenige sei, welche ins Spiel kommt, wenn eine bei t^0 gesättigte Lösung, durch Auflösung (oder Ausscheidung) von Salz beim Übergang zu $t + dt$ von der Konzentration c auf $c + dc$ kommt. Wird dt unendlich klein genommen, so wird Q die Lösungswärme einer Molekel des festen Stoffes in einer unendlich grofsen Menge der bei t^0 gesättigten Lösung. Wir wollen fortan diese Wärme die differentielle Lösungswärme nennen. Sie kann bisweilen (wie wir sub 4 sehen werden) sehr bedeutend von der Lösungswärme des festen Stoffes im flüssigen Lösungsmittel bis zur Sättigung, welche wir die integrale nennen werden, abweichen. Beide sind nur dann einander und gleich-

[1]) Compt. rend. **100**, 50, 441 (1885). — [2]) Ein Vergleich mit den Formeln von van 't Hoff und van der Waals wurde von mir angestellt. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **8**, 120, 124 (1889). — [3]) Compt. rend. **104**, 682 (1887) und Recherches Equil. Chim. Paris, Dunod, 1888.

zeitig der Schmelzwärme der festen Komponente bei der betrachteten Temperatur gleich, wenn die Mischungswärmen der beiden flüssigen Komponenten Null sind.

Für Q in der Formel (1) sollte ebenso die differentielle Wärme genommen werden.

2. Formeln für die ganze Schmelzkurve.

Wie oben bereits erwähnt wurde, hat es sehr lange gedauert, bevor man sich darüber klar wurde, dafs eine Löslichkeitskurve — wenn keine Hindernisse dazwischen treten — ihr natürliches Ende in dem Schmelzpunkt des sich lösenden Körpers findet. Daher haben weder van 't Hoff noch Le Chatelier sofort erkannt, dafs die beiden Formeln (1) und (2) sich auf das äufserste obere resp. untere Ende einer und derselben Schmelz- oder Lösungskurve derjenigen Substanz bezogen, die bei den Versuchen als feste Phase anwesend war. Erst später wurde der Versuch gewagt, diese beiden Formeln miteinander zu verknüpfen, und auch den dazwischen liegenden mittleren Teil der Schmelzkurve zu betrachten. Und doch war eigentlich eine Formel, welche die ganze Schmelzkurve, nicht nur angenähert, sondern genau, auch für die mittleren Konzentrationen umfassen konnte, zur selben Zeit, als Le Chatelier seine angenäherte Formel aufstellte, bereits von van der Waals[1]) gegeben. Sie war so allgemein, dafs sie sich sowohl auf die Schmelzkurven der zwei Komponenten, wie auf diejenigen ihrer Verbindungen anwenden liefs. Ich habe dieselbe dann seinerzeit benutzt zur richtigen Deutung der von mir studierten Gleichgewichte in binären Systemen, wo als feste Verbindungen Gashydrate oder Salzhydrate auftreten und auch bereits 1886[2]) die quantitative Übereinstimmung der Kurven für $HBr.2H_2O$ mit derselben gezeigt.

Jedoch giebt es zwei Umstände, welche ihrer allgemeinen Anerkennung und ausgedehnteren Benutzung im Wege gestanden

[1]) Kon. Akad. Wet. Amsterdam. Sitzung vom 28. Februar 1885. Siehe auch Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 4, 135 (1885). — [2]) Ebenda 5, 335 bis 392, besonders 355 (1886), oder Auszug: Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 463 bis 467 (1888).

ıben. Wegen ihrer Allgemeinheit war sie weniger einfach, und egen ihrer Ableitung aus einer Dampfdruckformel war sie besser eignet für solche binären Systeme, wo der Dampfdruck der nen Komponente grofs genug war, um gemessen werden zu nnen, was zu ihrer Verwendung notwendig war.

Wir werden sie also erst später bei der Besprechung der erbindungen mit merkbarem Dampfdruck eingehender betrachten.

1893 und 1894 kamen Schröder[1]) und Le Chatelier[2]) ıf unabhängige Weise zu einer Formel für die ganze Schmelz- ırve einer Substanz, welche von grofser Bedeutung für die lärung unserer Einsicht über die allgemeine Lage der Schmelz- ırven war. Es hatte sich zu jener Zeit bereits als Frucht der ntwickelung der Theorie der verdünnten Lösungen und der ıraul fufsenden Bestimmungen des Molekularzustandes gelöster offe die strengere Unterscheidung zwischen normalen und ano- alen Substanzen Bahn gebrochen, und beide Autoren wandten ch den Gemischen ersterer zu, um die allgemeine Gestalt der hmelzkurven für die einfachsten binären Gemische abzuleiten. eide führen dazu als Mafs für die Konzentration das Verhältnis r Zahl der Molekeln (N) der betrachteten festen Komponente der Lösung zu der Gesamtzahl der Molekeln in der gesättigten sung ($N + n$) ein.

Nennen wir die Konzentration der festen Phase in der Lö- ng x, so wechselt dieser Wert also von 0 bis 1, wenn die Schmelz- ırve von äufserst verdünnten Lösungen bis zum Schmelzpunkt r festen Phase fortschreitet. Die Konzentration der sich nicht sscheidenden Komponente ist dann $(1 - x)$. Betrachtet man e Schmelzkurve der anderen Komponente und behält im Dia- amm dieselbe Bezeichnungsweise der x-Werte bei, dann wird r die Schmelzkurve der zweiten Komponente die Konzentration $- x)$ von 0 bis 1 nach seinem Schmelzpunkt hin zunehmen.

Le Chatelier leitet nun aufs neue aus der Dampfdruck- rmel der gesättigten Lösungen die Löslichkeitsformel:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **11**, 449 (1893). — [2]) Compt. rend. **118**, 8 (1894).

$$\frac{d\,lx}{dt} = \frac{Q}{2\,T^2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

ab, bemerkt aber jetzt, dafs sie für Gemische normaler Substanzen nach Raoults Untersuchung sowohl für die Werte $x = 0$ bis 0,2 wie $x = 0{,}8$ bis 1,0 gilt, weil innerhalb dieser Intervalle bei solchen Gemischen der Dampfdruck jeder Komponente über der Lösung proportional seiner Konzentration in der Lösung ist. Er erwartet, dafs dies bei einzelnen Gemischen auch für die mittleren Konzentrationen zutreffen und in solchem Fall die Formel (3) für die ganze Schmelzkurve gelten wird.

Schröder wählt den Weg über den osmotischen Druck, kommt dann durch die Proportionalität mit der Erniedrigung der Dampfspannung auch auf die Einführung der Konzentration $x = \frac{N}{N+n}$ und dehnt die Formel (3) sofort auf die ganze Kurve aus.

Es hat sich später gezeigt, dafs bei mehreren Gemengen normaler Körper die angenommene ideale Einfachheit bei allen Konzentrationen herrscht (siehe § 2), wodurch die Formel (3) für die ganze Schmelzkurve gültig wäre. Nimmt man nun weiter an, dafs in solchen Fällen auch Q, die differentielle Lösungswärme der Komponente, unabhängig von der Konzentration der Lösung und überdies noch von der Temperatur sei, also immer der Schmelzwärme gleich, so wäre die Formel integrierbar. Man bekommt so:

$$lx = -\frac{Q}{2\,T} + C,$$

und für $x = 1$ beim Schmelzpunkt:

$$C = \frac{Q}{2\,T_0},$$

wenn T_0 die Schmelztemperatur in absolutem Mafs. Daher:

$$lx = \frac{Q}{2}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Schröder hat zuerst hervorgehoben, dafs der genannte ideale Schmelzvorgang sich am besten bei solchen organischen Gemischen

zeigen wird, wofür die Mischungswärme und die Volumänderung im flüssigen Zustande sich Null nähern. Er hat auch obige Formel an mehreren Systemen geprüft, worüber sub 3.

Le Chatelier und Schröder heben beide hervor, daſs, weil in der Formel (4) kein auf den Zusatz bezügliches Glied vorkommt, die Schmelzkurve einer Substanz in dem genannten idealen Fall unabhängig ist von der Natur der zweiten Komponente. Ich werde fortan eine solche Kurve die ideale Schmelzkurve nennen.

Schröder und Le Chatelier hatten die Formel für dieselbe nur mittels specieller Voraussetzungen abgeleitet. Dahms[1]) und van Laar[2]) haben eine allgemeinere Ableitung mittels des thermodynamischen Potentials gegeben, wodurch noch schärfer zum Ausdruck kommt, daſs die Kurve nur auftritt, wenn folgende drei Bedingungen erfüllt sind: 1. daſs die differentielle Lösungswärme über den ganzen Verlauf der Kurve der Schmelzwärme im Schmelzpunkt gleich sei; 2. daſs die Konzentration dargestellt wird durch den Molenbruch $x = \frac{N}{N+n}$[3]), was also nur dann unzweideutig ist, wenn der Molekularzustand beider Komponenten in allen ihren flüssigen Mischungen derselbe ist; 3. daſs der Stoff, dessen Schmelzkurve betrachtet wird, sich aus den Lösungen rein ausscheidet.

3. Gestalt der idealen Schmelzkurve.

a) Ableitung derselben aus der Formel. Ehe wir uns nach den Fällen umsehen, wo sich diese ideale Schmelzkurve verwirklicht gefunden hat, ist es nützlich, zuerst noch einige Bemerkungen über ihre genaue Gestalt zu machen.

Le Chatelier hat sich hierüber zuerst geäuſsert, besonders

[1]) Wied. Ann. 64, 507 (1898). — [2]) Verslag Kon. Akad. Wet. Amsterdam. Januar und Februar 1903 oder Arch. Néerl. (2) 8, 264 (1903). — [3]) Diese Weise der Konzentrationsbestimmung ist von Gibbs eingeführt; nachher von van der Waals, Planck, Duhem benutzt und von van Laar zuerst auch auf Gleichgewichte in Mischungen mit verwickelten Änderungen des Molekularzustandes der Bestandteile angewandt. Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 457 u. 496 (1894); 18, 274 (1895) und Lehrb. Math. Chemie 1901.

in einer späteren Abhandlung[1]). Er bemerkt, dafs, wenn die Kurve sich ungestört ausdehnen konnte, sie vom Schmelzpunkt, für $x = 1$, sich stets zu niedriger Temperatur hin bewegen würde, um zuletzt asymptotisch der Achse für $x = 0$ sich zu nähern. Substituiert man nämlich in (4) $x = 0$, so findet man, dafs dies erst bei $T = 0$ der Fall sein wird, also würde die Schmelzkurve erst beim absoluten Nullpunkt die zweite Vertikalachse erreichen.

Le Chatelier knüpft aufserdem an die von ihm bestimmten Schmelzkurven des Li_2SO_4 noch die Bemerkung, dafs darin ein Inflexionspunkt auftreten kann; doch geht er nicht allgemein auf die Bedingungen ein, welche die Gestalt der Kurven beherrschen.

Erst van Laar hat dies vor kurzem gelegentlich seiner strengen Ableitung der Formel für die ideale Kurve gethan. Schreibt man die Gleichung (4) in der Gestalt:

$$-lx = \frac{Q}{2T_0}\left(\frac{T_0}{T} - 1\right) \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (5)$$

so eignet sich diese am meisten zur weiteren Diskussion[2]). Die Konzentration x der festen Komponente ist hier abhängig von $\frac{Q}{T_0}$ und von T_0. Betrachten wir zuerst die Abhängigkeit von $\frac{Q}{T_0}$. Nehmen wir einen Stoff, der bei 1200° (absolute Temperatur) schmilzt und setzen wir $\frac{Q}{T_0} = \varphi$ nacheinander gleich 6, 4, 2, 0,5, was darauf hinauskommt, dafs wir für die molekulare Schmelzwärme

$$Q = 7200,\ 4800,\ 2400,\ 600 \text{ cal.}$$

annehmen.

Man findet dann durch Berechnung folgende Tabelle:

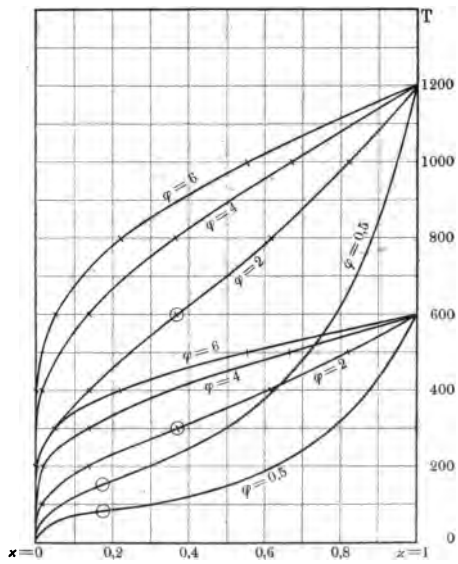
---

[1]) Compt. rend. 118, 710 (1894) und Recherches sur la Dissolution (Extr. Annal. des Mines, Fevr. 1897). Paris, Dunod, 1897. — [2]) Den Inhalt dieser und der folgenden drei Seiten verdanke ich später hinzugefügten Bemerkungen von van Laar.

	$\frac{T_0}{T}-1$	$-lx$				x			
$T=1200$	0	0	0	0	0	1	1	1	1
1000	0,2	0,6	0,4	0,2	0,05	0,55	0,67	0,82	0,95
800	0,5	1,5	1,0	0,5	0,125	0,22	0,37	0,61	0,88
600	1,0	3,0	2,0	1,0	0,25	0,05	0,14	0,37	0,78
400	2,0	6	4	2	0,50	0,0025	0,018	0,14	0,61
200	5,0	15	10	5	1,25	$0,0_63$	$0,0_45$	0,007	0,29
100	11,0	33	22	11	2,75	$0,0_{14}5$	$0,0_94$	$0,0_42$ [1]	0,06
0	∞	∞	∞	∞	∞	0	0	0	0
		$\varphi=6$	$\varphi=4$	$\varphi=2$	$\varphi=0{,}5$	$\varphi=6$	$\varphi=4$	$\varphi=2$	$\varphi=0{,}5$

Die berechneten x-Werte sind mit den zugehörenden Schmelztemperaturen zu den oberen vier Kurven der Fig. 103 vereinigt.

Fig. 103.



Einen je kleineren Wert φ hat, desto steiler fällt die Kurve im Anfang, wie bereits aus der Formel von van 't Hoff abzuleiten wäre. Weiter sieht man, daſs, je gröſser der φ-Wert, um so stärker

[1]) $0,0_42$ steht für 0,00002.

konkav zur Abscissenachse die Kurve wird, während die unteren Kurven für $\varphi = 2$ und 0,5 oder $Q = 2400$ und 600, von $x = 1$ bis $x = 0{,}37$ oder 0,17 konvex und erst weiterhin konkav sind. Wir haben hier also einen Inflexionspunkt. Van Laar[1]) hat nun den Ort dieses Punktes durch Ableitung des Nullwertes für $\frac{d^2 T}{dx^2}$ bestimmt. Man findet aus (5):

$$-lx = 2 - \frac{1}{2}\frac{Q}{T_0} = 2 - \frac{1}{2}\varphi \quad \ldots \quad (6)$$

Da $\frac{Q}{T_0}$ nur positive Werte hat, so folgt, dafs für $\varphi = 0$ bis 4 der Ort des Inflexionspunktes sich ändert von

$$x = 0{,}135 \text{ bis } x = 1.$$

Unterhalb $x = 0{,}135$ wäre dieser Punkt also nur möglich bei negativer Schmelzwärme, oberhalb $x = 1$ kann er nicht bestehen, also nicht wenn

$$\varphi > 4 \text{ oder } Q > 4\,T_0.$$

Um die Temperatur des Inflexionspunktes zu bestimmen, substituieren wir den x-Wert dieses Punktes aus Gleichung (6) in die allgemeine Gleichung (5) und bekommen also:

$$2 - \frac{Q}{2\,T_0} = \frac{Q}{2\,T_0}\left(\frac{T_0}{T} - 1\right),$$

woraus:

$$T = \frac{1}{4}\,Q \text{ oder } \frac{1}{4}\,\varphi\,T_0 \quad \ldots \quad (7)$$

Folgende Tabelle giebt eine Übersicht von der Lage der Inflexionspunkte:

---

[1]) Van Laar hat in der genannten Abhandlung $(1 - x)$ statt x genommen, und für die Differenzierung die Formel (5) in der Gestalt $T = \frac{T_0}{1 - \frac{2\,T_0}{Q}\,l\,(1 - x)}$ geschrieben. Da er hierin zur Kürzung $\frac{2\,T_0}{Q} = \theta$ setzte, fand er:

$$\frac{d_2\,T}{d\,x^2} = 0, \text{ wenn } -\,l\,(1 - x) = 2 - \frac{1}{\theta}.$$

Die spätere Betrachtung machte es aber wünschenswerter, die Gröfse φ einzuführen.

φ	x	T
0	0,135	0
0,5	0,174	0,125 T_0
1	0,223	0,25 „
2	0,368	0,50 „
3	0,606	0,75 „
4	1,0	T_0

Betrachten wir jetzt in zweiter Linie in Gleichung (5) den Term $\left(\frac{T_0}{T} - 1\right)$. Dieser wird bei Änderung von T_0 denselben Wert behalten, wenn wir für T einen solchen Wert wählen, dafs $\frac{T}{T_0}$ konstant bleibt. Nehmen wir also zwei Stoffe mit gleichem φ-Wert, aber mit verschiedenen Schmelztemperaturen (T_0), so folgt aus Gleichung (5), dafs die x-Werte der beiden Schmelzkurven die gleichen für diejenigen T-Werte sind, die einen gleichen Bruchteil der Schmelztemperaturen bilden. (Weiteres hierüber, siehe S. 325.)

In der Fig. 103 sind die unteren vier Kurven für dieselben φ-Werte berechnet wie die vier oberen, die Schmelztemperatur ist aber halb so grofs genommen, $T_0 = 600$. Die Tabelle S. 275 kann nun sofort auch für die neuen Kurven gelten, wenn man jedesmal für T Werte nimmt, die halb so grofs sind, also $T = 500$ bis 50. Es folgt daraus, dafs z. B. die obere Kurve für $\varphi = 6$ die untere ganz überdecken würde, wenn man ihre Temperaturskala auf die Hälfte reduzierte. Ebenso die Kurven für die anderen φ-Werte.

Da nach (6) die Konzentration des Inflexionspunktes nur von φ abhängt, so ist dieser Wert in den übereinstimmenden Kurven stets gleich, die Temperatur dieses Punktes ist bei gleichem φ-Wert derselbe Bruchteil der Schmelztemperatur.

Schröder hatte gemeint, den noch viel allgemeineren Satz formulieren zu können: dafs die Löslichkeiten in gleichen Abständen von den Schmelztemperaturen für verschiedene feste Körper und in verschiedenen Lösungsmitteln dieselben sind. Dies würde darauf hinauskommen, dafs die Kurven bei gleicher Tempe-

raturskala einander überdecken würden, wenn man sie bis zu demselben Anfangspunkt verschöbe. Er scheint dabei von der unrichtigen Voraussetzung ausgegangen zu sein, dafs für alle Stoffe $\frac{Q}{T_0}$ $(= \varphi)$ gleich sei, doch haben wir gesehen, dafs selbst dann sein Satz nicht richtig ist.

Zum Schlufs sei bemerkt, dafs, da der Inflexionspunkt bei $\varphi = 4$ verschwindet, alle Kurven für gröfsere Werte konkav zur x-Achse, und für kleinere Werte in ihrem Anfang konvex sind, während die Kurven für Stoffe, deren $\varphi = 4$ ist, über die gröfstmögliche Strecke nahezu Geraden sind. Man sieht in der Figur, dafs dies nahezu von $x = 1$ bis 0,4 der Fall ist.

b) Bestätigung an den Beispielen. Betrachten wir jetzt zuerst die Kurven für Systeme organischer Stoffe, weil hier am ehesten die Realisierung der idealen Schmelzkurven zu erwarten ist. Berechnen wir hierfür zuerst die φ-Werte einiger Stoffe, deren Schmelzkurven in Fig. 99 und 100 dargestellt sind. Daneben sind diese Werte für noch einige andere organische Stoffe in folgender Tabelle aufgenommen. Die benötigten Daten für Q sind entweder aus einer Zusammenstellung Cromptons[1]) oder aus Dahms[2]) entnommen.

Stoff	Formel	T_0	Q	$\varphi = \frac{Q}{T_0}$
Äthylenbromid	$C_2H_4Br_2$	283	2482	8,7
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	290	2661	9,2
Benzol	C_6H_6	278	2333	8,4
Phenol	C_6H_5OH	298	2344	7,9
p-Dibrombenzol	$C_6H_4Br_2$	358	4862	13,6
Naphtalin	$C_{10}H_8$	353	4559	12,9
Toluidin	$C_7H_7NH_2$	312	4177	13,4
Diphenylamin	$NH(C_6H_5)_2$	326	4275	13,1
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	337	13520	40,1

Es findet sich bei Crompton eine lange Liste vieler anderer organischer Stoffe, woraus man ableitet, dafs sehr viele φ-Werte zwischen etwa 10 bis 15 liegen; bei den hochmolekularen Stoffen

[1]) Journ. Chem. Soc. 67, 315 (1895). — [2]) Wied. Ann. 64, 507 (1898).

wie den höheren Fettsäuren, steigt der Wert jedoch stark. Der niedrigste Wert kommt bei Krotonsäure vor ($\varphi = 6{,}4$). Unter den organischen Stoffen, deren Schmelzkurven in Gemischen mit anderen untersucht wurden, kommt also kein einziger vor, dessen φ-Wert mit Sicherheit niedriger liegt als 4. Vielleicht wird dies nur bei Stoffen mit kleinem Molekulargewicht der Fall sein.

Daher sollten alle bekannten Schmelzkurven organischer Stoffe konkav zur x-Achse sein. In der sehr grofsen Mehrzahl der Fälle haben wir oben dieses Resultat bereits gefunden. So die grofse Reihe von Naphtalinkurven, und die Kurven der zweiten Komponenten in den Naphtalingemischen (Fig. 99). Ebenso die Essigsäurekurven (Fig. 100).

Dagegen haben alle Benzolkurven, wie oben bemerkt, im Anfang einen in geringem Mafs konvexen Teil, welcher nach dem φ-Werte des Benzols (8,4) in seinen Mischungen mit anderen normalen Stoffen nicht vorhanden sein sollte. Dafs die Mischungen mit anomalen Stoffen wie Alkohole (Benzolkurve Nr. 1), abweichende Kurven geben, hatte Schröder auch bereits bei den Schmelzkurven des p-Dibrombenzols beobachtet.

Schröder hat auch geprüft, inwieweit einzelne seiner Naphtalinkurven mit der idealen Kurve nach der Gleichung (4) übereinkamen. Er hat dazu seine Gemische mit CCl_4 (Kurve 3), C_6H_6 (Kurve 4), C_6H_5Cl (Kurve 5) genommen und aufserdem die Kurven von Étard für CS_2 (Kurve 4) und $CHCl_3$ (Kurve 7). Wie wir oben sahen, befinden sich die meisten Naphtalinkurven, die bis jetzt bestimmt wurden, in diesem Büschel. Schröder prüfte die Gleichung der idealen Kurve, indem er aus x und T die Q-Werte berechnete.

Er fand:

Kurve	Lösungsmittel	Q ber.	Q best.
3	CCl_4	4428 — 5148	—
4	C_6H_6	4498 — 4940	4130
4	CS_2	4021 — 5330	4485
5	C_6H_5Cl	4369 — 4608	—
7	$CHCl_3$	3520 — 4128	3461

während nach der Tabelle die molekulare Schmelzwärme 4559 beträgt. Die Abweichungen sind zu bedeutend, um von einer guten Übereinstimmung reden zu dürfen. Überdies sind sie ziemlich regellos und stimmen auch nicht mit den von Forch[1]) bestimmten Lösungswärmen (bei 18° und in sehr verdünnter Lösung) in der letzten Kolumne. Ebensolche Abweichungen fand er bei der Berechnung von Q aus den Kurven des p-Dibrombenzols in seinen Gemischen mit CS_2, C_6H_6, C_6H_5Br und aus den Kurven des Triphenylmethans in Gemischen mit CS_2 und $CHCl_3$ nach Étard.

Eine viel schönere Übereinstimmung bekam Dahms[2]) in einigen seiner Schmelzkurven. Er berechnete mit Hilfe der Schmelzwärme die Werte von x für mehrere Temperaturen derselben und fand folgende maximale Differenzen (Δ) mit den beobachteten x-Werten.

Schmelzender Stoff	Q	Temperaturintervall	Δ
Naphtalin (mit $C_2H_4Br_2$)	4460[3])	80° bis 4°	— 0,005 bis + 0,005
Diphenylamin (mit $C_2H_4Br_2$) . .	4275	53° „ — 4°	— 0,004 „ + 0,003
„ („ C_6H_6) . . .	4275	53° „ — 4°	— 0,004 „ + 0,003
Äthylenbromid [mit $NH(C_6H_6)_2$] .	2664[3])	10° „ — 6°	— 0,003 „ + 0,007

Diese Übereinstimmung ist so schön, wie sie sich nur denken läfst, und es stellt sich also heraus, dafs es wirklich einzelne organische Gemische giebt, bei denen die ideale Form der Schmelzkurven herauskommt. Da überdies die Naphtalinkurve fast gänzlich mit Nr. 5 von Schröder stimmt, so ist ein Teil der von diesem gefundenen Abweichungen wohl auf Rechnung von einer geringeren Genauigkeit in der Bestimmung der Schmelztemperaturen zu schreiben, da Dahms hierauf sehr grofse Sorgfalt verwendet hat.

Viele andere der Naphtalinkurven, ebenso die Benzol- und Essigsäurekurven und einzelne Tribromtoluolkurven (Fig. 101 und

[1]) Ann. Phys. (4) 12, 216 (1903). — [2]) l. c., S. 263. — [3]) Die Schmelzwärme bei Dahms weicht merkbar von den in der Tabelle (S. 278) angegebenen ab, ohne dafs er dafür eine Erklärung giebt.

102) von Jaeger, weichen jedoch so stark untereinander ab, dafs daraus zu folgern ist, dafs bei vielen anderen organischen Gemischen die Umstände, unter denen die ideale Schmelzkurve zu erwarten ist, nicht bestehen[1]).

Andererseits ist aus der beinahe absoluten Gleichheit der T_0- und φ-Werte für Naphtalin und p-Dibrombenzol begreiflich, dafs Schröder auch die meisten Kurven dieser beiden Stoffe zusammenfallen sah, wenn er ihre Anfangspunkte gleich nahm, und so zu seinem irrigen Schlufs kam. Bei gröfserem Unterschied in φ oder T_0 kann hiervon nicht die Rede sein.

In zweiter Linie betrachten wir die Schmelzkurven anorganischer Stoffe in Gemischen mit organischen, indem wir für beide Nichtleiter wählen. Wir entnehmen wieder aus Cromptons Zusammenstellung folgende Tabelle:

Stoff	T_0	Q	$\varphi = \frac{Q}{T_0}$
Br_2	267	2588	9.7
J_2	387	2970	7,7
S_8	393	2406	6,1
P_4	317	624	2,0
H_2O	273	1440	5,3
JCl	293	2297	7,7

Ich habe für die Elemente die Formel gewählt, welche die in den meisten Lösungsmitteln vorhandene Molekulargröfse derselben angiebt. Für diesen Wert[2]) ist Q und also auch φ berechnet. Für einen anderen Wert der Molekulargröfse erhielt man also auch

[1]) Dasselbe folgert sich aus einer grofsen Reihe Löslichkeitsbestimmungen von Speyers [Amer. Journ. Science (4) **14**, 293 (1902)] an den verschiedensten organischen Stoffen in H_2O, Alkoholen, $CHCl_3$, C_7H_8. Fast ohne Ausnahme waren die Löslichkeiten bei denselben Temperaturen in verschiedenen Lösungsmitteln stark abweichend.

[2]) Crompton selbst versucht alle Werte für $\frac{Q}{T_0}$ zu einer Formel $\frac{Q}{T_0} = K \times \Sigma V$ herzuleiten, worin K eine Konstante und ΣV die Summe der Valenzen. Es gelingt jedoch nur mit sehr willkürlichen Annahmen für die Valenzen der Nichtmetalle und ihrer Verbindungen etwas herauszubringen, das einer Konstante ähnelt.

einen anderen φ-Wert und damit auch eine andere Gestalt der Schmelzkurve. Wir haben oben bereits bemerkt, dafs dadurch vielleicht die sehr starken Abweichungen der Schwefelkurven untereinander (Fig. 98) zu erklären wären. Nach der φ-Gröfse für die Molekulargröfse S_8 sollten die Schwefelkurven ganz konkav zur x-Achse sein, bei den meisten ist dies erfüllt.

Die Löslichkeitskurven von Brom und Jod in CS_2, wiewohl nicht bis zu den Schmelzpunkten der Elemente fortgesetzt, scheinen diesen Charakter zu zeigen. Dagegen sollte die Löslichkeitskurve des Phosphors in allen Flüssigkeiten, worin er nicht stärker komplex ist wie P_4, einen Inflexionspunkt zeigen. Was die Eiskurven für wässerige Lösungen von Nichtleitern anbetrifft, so sind nur sehr wenige Kurven bis zu gröfseren Konzentrationen bestimmt. Roth[1]) untersuchte vor kurzem Lösungen von Glukose bis 1,945 und von Chloralhydrat bis 2,567 Mol.-Proz., fand beide konkav zur x-Achse (was mit dem φ-Wert für Eis stimmt), jedoch nicht miteinander übereinstimmend. Mehr wäre wegen der vermutlichen Änderung im Molekularzustande des Wassers in den Lösungen wohl nicht zu erwarten.

In dritter Linie betrachten wir die Metalle.

Ich entnehme wieder, hauptsächlich aus Crompton, nebenstehende Tabelle für die Metalle, deren Schmelzwärme einigermafsen bekannt ist. Alle Metalle sind darin für die Berechnung von Q einatomig genommen.

Weder nach den Schmelzpunkten, noch nach den Atomgewichten geordnet, zeigt sich eine einfache Ordnung in den φ-Werten. Bei Cu-Ag und Zn-Cd-Hg besteht angenäherte Gleichheit, jedoch bei Ga-Tl und bei Sn-Pb wieder ein grofser Unterschied. Auch die Regel von Crompton, dafs $\varphi = 1{,}37 \times V$ (Valenz) sein sollte, stimmt äufserst schlecht.

Nur geht aus der Tabelle hervor, dafs mit Ausnahme von Bi (und Ga) alle φ-Werte kleiner als 4 sind. Daher sollte die normale Bi-Kurve konkav zur x-Achse sein, diejenige aller

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 43, 539 (1903).

Metall	T_0	Q	$\varphi = \frac{Q}{T_0}$
Cu	1353	2633 [1])	1,95
Ag	1238	2274 [1])	1,84
Zn	691	1840	2,66
Cd	594	1530	2,57
Hg	237	564	2,38
Ga	286	1336	4,67
Tl	574	1470 [2])	2,56
Sn	505	1689	3,34
Pb	599	1111	1,85
Bi	541	2635	4,87
Fe	1973	1120 [3])	0,57
Pd	1773	3873	2,38
Pt	2052	5295	2,58

anderen Metalle dagegen, vom Schmelzpunkte ausgehend, zuerst konvex, später konkav sein.

Die einzige Cu-Kurve, und die Ag-Kurven (Fig. 88) stimmen hiermit. Jedoch zeigt die Abweichung der drei Ag-Kurven, daſs entweder alle drei oder wenigstens zwei von der Richtung der idealen Kurve abweichen. Der Inflexionspunkt sollte bei $T = {}^1/_4 \varphi T_0 = 570^0$ liegen; er befindet sich in der Ag-Pb-Kurve bei $T = 600 + 273 = 873^0$, in der Ag-Sn-Kurve bei $475 + 273 = 728^0$.

Die meisten der Kurven für Zn, Cd, Tl, Sn, Sb sind am Anfang konvex, die längeren später konkav. Jedoch liegt dann immer der Inflexionspunkt höher als nach der Berechnung und bei gröſserem x-Wert. Daher weichen sie alle von der idealen Richtung ab. Die Kurven für Cd mit Bi, für Tl mit Cd und für Pb mit Bi, Cd, Sb sind bereits im Anfang konkav, deshalb stimmt ihre Gestalt keinesfalls mit der theoretischen überein.

Die Bi-Kurven sollten ganz konkav sein, dies ist jedoch nur bei Pb der Fall.

---

[1]) Nach Roberts-Austen. — [2]) Robertson, Journ. Chem. Soc. 81, 1241 (1902). Derselbe giebt 6,45 und 14,05 für die Schmelzwärmen von 1 g Pb und Sn, während in obiger Tabelle die Werte von Person 5,4 und 14,25 benutzt sind. — [3]) Jüptner, Stahl und Eisen 1898, Nr. 22.

Da der φ-Wert für Al und Sb unbekannt ist, läfst sich über ihre Kurven nichts aussagen.

In letzter Linie betrachten wir die Systeme, worin Elektrolyte als Komponenten auftreten. Wir haben dann zuerst Salze mit Wasser oder anderen Nichtleitern. Von diesen Nichtleitern sind nur die Eiskurven studiert. Wie wir oben (S. 222) sahen, sind diese meistens konkav[1]) zur x-Achse, was mit dem φ-Wert (5,3) für H_2O (Tabelle S. 281) stimmt, und noch mehr, wenn ein gröfseres Molekulargewicht dafür angenommen wird. Diese konkave Gestalt braucht also nicht ohne weiteres als Abweichung vom Ionisationsgesetz gedeutet zu werden. Wegen der Kompliziertheit des Zustandes der wässerigen Lösungen von Elektrolyten ist es begreiflich, dafs die verschiedenen Eiskurven stark voneinander abweichen und im allgemeinen nicht mit der idealen Kurve übereinstimmen. Die oben angeführten Untersuchungen und die späteren von Roth (l. c. S. 282) haben gezeigt, dafs die Eiskurven für Essigsäure, Amidoessigsäure, Alkalisalze, speciell Nitrate, konvex sind, für die meisten anderen Salze konkav, bisweilen mit einem kleinen konvexen Anfang.

Für die Betrachtung der Salzkurven geben wir zuerst eine Zusammenstellung der φ-Werte für Elektrolyte, wobei die krystallwasserhaltigen Salze weggelassen sind.

Elektrolyt	T_0	Q	$\varphi = \frac{Q}{T_0}$
H_2SO_4	283,5	2355	8,5
H_3PO_4	291	2520	8,6
H_3PO_3	291	3070	10,6
H_3PO_2	290	2400	8,3
CH_2O_2	281	2640	9,4
$C_2H_4O_2$	290	2661	9,2
$NaNO_3$	581	5520	9,5
KNO_3	610	4949	8,1
$NaCl$	1051	12600 [2])	12,0
Li_2SO_4	1103	5680 [2])	5,15
$PbCl_2$	758	5806	7,7
$PbBr_2$	763	4526	5,9
PbJ_2	648	5297	8,2

[1]) Seite 222 steht, dafs die Eiskurven stärker nach oben umgebogen werden, wenn man x auf Mol.-Proz. umrechnet; statt dessen mufs es „unten" heifsen. — [2]) Berechnet von Le Chatelier. Über die Sicherheit dieser Zahlen s. S. 286.

Alle diese φ-Werte sind wieder, ebenso wie bei den organischen Verbindungen, gröfser als 4. Die idealen Salzkurven sollten also alle konkav zur x-Achse sein. Bei den wässerigen Lösungen wird dies erfüllt bei der Kurve für Essigsäure (S. 223). Bei $NaNO_3$ und $AgNO_3$ hat die Kurve (x auf Mol.-Proz. umgerechnet) zuerst einen konkaven, später einen konvexen Teil, bei KNO_3 folgt darauf nach unten nochmals ein konkaver Teil. Nur die Kurven für $KClO_3$ und $K_2Cr_2O_7$ sind ganz konkav. Man sieht daraus, wie viele Unregelmäfsigkeiten sich zeigen, die auf bedeutende Abweichungen von der idealen Kurve hinweisen.

Die Versuche von Étard über die Löslichkeit von $HgCl_2$ und $CuCl_2$ in organischen Flüssigkeiten (S. 228) sind von Linebarger[1]) auf Mol.-Proz. umgerechnet worden, um die Formel von Schröder-Le Chatelier zu prüfen. Auch abgesehen von den alkoholischen Lösungsmitteln weichen die Kurven sehr bedeutend voneinander ab, so dafs von einer Übereinstimmung mit der idealen Kurve nicht die Rede sein kann. Gänzlich abweichend davon sind diejenigen Kurventeile, welche bei einem gröfseren Temperaturintervall denselben x-Wert aufweisen.

Zuletzt haben wir noch die Salzkurven für ihre Gemische untereinander. Die Betrachtung ihrer Anfänge bei KNO_3 und $NaNO_3$ hat uns oben bereits zu dem Schlufs geführt, dafs die beigemischten Salze bedeutend ionisiert sind. Wenn dieses auch für das Hauptsalz der Fall ist, so müssen wir für die Beurteilung der Gestalt seiner Schmelzkurven nicht die φ-Werte der Tabelle S. 284 verwenden, sondern Zahlen, die bei vollständiger Ionisation durch die Ionenzahl dividiert sein sollten. Bei KNO_3 und $NaNO_3$ bliebe dann noch der φ-Wert gröfser wie 4. Daher sollten die Schmelzkurven dieser beiden Salze noch konkav sein. Man sieht aus der Fig. 94, dafs dies nur teilweise der Fall ist, so dafs auch hier Abweichungen vorliegen, die oben bereits zum Teil auf die Ursache zurückgeführt wurden, dafs sich nicht die reinen Salze, sondern Mischkrystalle ausscheiden.

Von den Kurven von Ruff (Fig. 96 und 97) sind einige fast

[1]) Amer. Journ. Science [3] 19, 48 (1895).

gerade oder schwach konkav; andere zuerst konkav, später konvex, was sofort auf Abweichungen deutet.

Berechnungen über die Gestalt der Salzkurven hat nur Le Chatelier angestellt. Er fand (Fig. 95) ein ziemlich genaues Zusammenfallen dreier Kurven sowohl für NaCl als für Li_2SO_4. Weil die Schmelzwärmen beider Salze unbekannt waren, berechnete er diese aus den Anfangsteilen der Kurven und fand so für NaCl pro Grammmolekel 12600 cal. Er berechnete nun mit diesem Wert die Schmelzkurve nach seiner Formel und fand folgende Übereinstimmung:

Schmelzkurven für NaCl ($\varphi = 12$).

Zusatz	$x = 1$	$x = 0{,}9$	$x = 0{,}8$	$x = 0{,}7$	$x = 0{,}6$
$BaCl_2$	778	758	740	—	690
Na_2CO_3	778	755	—	718	692
$Na_4P_2O_7$	778	762	743	710	—
Formel	778	708	738	717	694

Die Übereinstimmung mit der idealen Schmelzkurve, welche bis zu $x = 0{,}6$ sehr wenig von einer Geraden abweicht, weil φ sehr grofs ist, scheint also sehr gut. Le Chatelier hat aber seine Konzentration in Äquivalentgewichten ausgedrückt, also die Summe von NaCl + $^1/_2$ $BaCl_2$ (Na_2CO_3, $Na_4P_2O_7$) gleich 1 gesetzt, also faktisch NaCl in der Flüssigkeit als unzerlegt und die anderen Salze als zweiionig in der Lösung betrachtet, was sicher nicht mit der Wirklichkeit übereinstimmt. Die gute Übereinstimmung ist also nur scheinbar, und der für Q_{NaCl} berechnete Wert nur richtig, wenn $BaCl_2$ in der verdünnten Schmelze zweiionig ist. Bei den Li_2SO_4-Kurven rechnet er wieder mit Äquivalentgewichten, und berechnet daher aus dem Anfang der Kurve 2480 cal. für die Schmelzwärme eines Äquivalentgewichtes Lithiumsulfat. Nimmt man an, dafs die Zusätze (Li_2CO_3, Na_2SO_4, $CaSO_4$) zweiionig sind bei grofser Verdünnung, so käme für das Molekulargewicht Li_2SO_4 die Schmelzwärme auf das doppelte, wie ich in der Tabelle angenommen habe.

Le Chatelier hat nun für $Q = 2480$ (also $\varphi = 2{,}57$) die ideale Kurve berechnet und dieselbe mit den Versuchsdaten verglichen:

Schmelzkurven für Li_2SO_4.

Zusatz	$x = 1$	$x = 0{,}9$	$x = 0{,}8$	$x = 0{,}7$
$CaSO_4$	830	75	675	—
Li_2SO_4	830	745	667	580
Li_2CO_3	830	750	680	620
Formel	830	741	661	580

Die Übereinstimmung ist also leidlich gut. Sie fufst aber auf der Voraussetzung, dafs sowohl das Li_2SO_4 wie die zugefügten Salze in allen Mischungsverhältnissen zweiionig sind, weil die Formel berechnet wurde für $Q = 2480$, also für das halbe Molekulargewicht. So lange diese Voraussetzung nicht auf anderem Wege bewiesen ist, kann die Prüfung nicht als genügend betrachtet werden.

4. Ursachen der Abweichungen.

Im Vorigen haben wir konstatiert, dafs nur in wenigen Fällen die beobachteten Schmelzkurven mit der Richtung der idealen Kurve, wie sie durch die Werte für Q und T_0 der sich als feste Phase im Gleichgewicht mit der Lösung befindenden Komponente bestimmt wird, übereinkommt.

Ursache dafür kann nur sein, dafs eine oder mehrere der drei Bedingungen, die Seite 273 für die ideale Kurve gestellt wurden, nicht erfüllt sind. Die Abweichungen können daher hervorgehen aus: a) Änderungen in der Lösungswärme, b) Änderungen im Molekularzustande einer oder beider Komponenten in der Lösung, c) Mischung im festen Zustande.

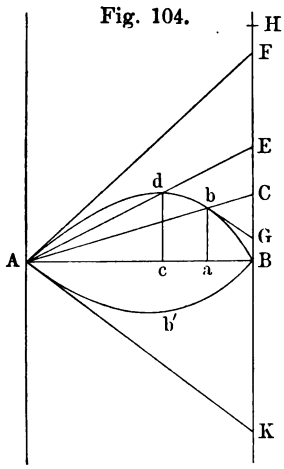
a) Änderung in der Lösungswärme. Die Lösungswärme in verschiedenen Punkten der Schmelzkurve, also bei der betreffenden Temperatur und in der bei dieser Temperatur gesättigten Lösung (die differentielle Lösungswärme von Seite 269),

wird nur in äufserst wenig Fällen der Schmelzwärme gleich bleiben.

Dazu wäre nötig, dafs die Schmelzwärme selber unabhängig wäre von der Temperatur, also die spezifischen Wärmen des betrachteten Stoffes im festen und flüssigen Zustande gleich wären, und überdies die Mischungswärme im flüssigen Zustande mit der zweiten Komponente bei allen Temperaturen der Schmelzkurve gleich Null wäre.

Nach den jetzt bekannten Daten ist immer die spezifische Wärme im flüssigen Zustande gröfser als im festen [1]) und danach würde die Schmelzwärme unterhalb des Schmelzpunktes stetig abnehmen, wiewohl diese Differenz bei vielen organischen Stoffen klein ist. Die Mischungswärmen flüssiger Stoffe scheinen auch nur selten Null zu sein, sogar bei organischen Verbindungen mit normaler Molekelgröfse. In solchem Falle ist die Lösungswärme einer festen Komponente in der flüssigen anderen von der Menge derselben abhängig, und aufserdem die differentielle Lösungswärme von der integralen verschieden. Ist jedoch die Kurve der Mischungswärmen und die Schmelzwärme bei der betreffenden Temperatur bekannt, so ist es leicht, beide Arten Lösungswärme graphisch abzuleiten und in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der gesättigten Lösung zu übersehen. Ich will diese von mir vor Kurzem [2]) gegebene Ableitung hier nur kurz entwickeln und verschiebe die breitere Behandlung bei den Lösungswärmen chemischer Verbindungen, wofür eine gröfsere Anzahl Bestimmungen vorliegen.

Fig. 104.



b) Ableitung der differentiellen Lösungswärme. Die Untersuchungen über die Mischungswärmen von Flüssigkeiten haben fast immer entweder positive oder negative Wärmen ergeben. Nur in vereinzelten Fällen, wo meistens

[1]) Erstes Heft, S. 82. Auch bei den Metallen liegt die Differenz ähnlich. — [2]) Arch. Néerl. (2) 6, 430 (1901).

eine Änderung der Molekelgröfse der einen oder anderen oder auch beider Komponenten plausibel war, wurden teilweise positive, teilweise negative Wärmetönungen beobachtet. Wenn wir diesen Fall von der jetzigen Betrachtung ausschliefsen, so können die Mischungswärmen zweier Flüssigkeiten A und B im allgemeinen entweder durch eine Kurve wie AbB oder wie $Ab'B$ (Fig. 104) dargestellt werden, erstere für + letztere für — Wärmewerte (thermochemisch betrachtet, also bedeutet + entwickelte Wärme). Wenn die Konzentration in Molekel-Prozenten ausgedrückt wird, stellen die Ordinaten die Wärmewerte bei der Bildung von 1 Mol. Lösung dar. Auf diese Weise ist das ganze Gebiet der Mischungs- und Lösungswärmen leicht zu übersehen.

So ist ab die Mischungswärme von $x = Aa$ Mol. B und $(1 - x) = aB$ Mol. A. Wollen wir die Lösungswärme der festen Komponente B betrachten, so ist es nützlich, auch die Mischungswärmen auf 1 Mol. B zu beziehen. Die Mischungswärme ab gilt für 1 Mol. Lösung, welche x Mol. B enthält. Die Lösungswärme für 1 Mol. B in so viel A, dafs daraus die Lösung a entsteht, ist also $1/x$ Mal gröfser, also gleich BC, wenn die Gerade Ab bis zur B-Achse verlängert wird. Ebenso wäre für die Bildung einer Lösung c pro Mol. B die Mischungswärme gleich BE und wenn zuletzt die Menge A unendlich grofs genommen wird, wodurch die resultierende Lösung unendlich wenig von A verschieden ist, so würde man die Mischungswärme pro Mol. B bekommen, indem man die Linien AC und AE in die Tangente AF übergehen läfst. BF ist also die Mischungswärme von 1 Mol. B mit einer unendlich grofsen Menge A. Es ist leicht einzusehen, dafs ebenso BG die Mischungswärme von 1 Mol. B mit einer unendlich grofsen Menge einer Lösung von der Konzentration a darstellt, wenn bG eine Tangente an b ist. BC ist dagegen die integrale Mischungswärme pro Mol. B für die Bildung einer Lösung a aus A und B.

Die differentiellen Mischungswärmen würden von Null bis BF wachsen, wenn die Konzentration der Lösung, womit die Mischung von B stattfindet, von $x = 1$ bis $x = 0$ abnimmt.

Es ist nun leicht, mit Hilfe dieser Betrachtungen auch die Lösungswärmen für 1 Mol. festes B abzuleiten. Dazu tragen wir

die Schmelzwärme für 1 Mol. B bei der Temperatur, wofür auch die Kurve gilt, auf der B-Axe ab. Es sei dieselbe BH.

Die integralen Lösungswärmen von festem B in flüssigem A bis zur Bildung einer bestimmten Lösung werden gefunden aus der Differenz der Schmelzwärme und der (positiven) Mischungswärme. Bei der Auflösung bis zur Konzentration $x = Aa$ ist also die Lösungswärme $= -BH + BC = -HC$. Die integrale Lösungswärme wird also stets kleiner, wenn die Konzentration der gebildeten Lösung von $x = 1$ bis $x = 0$ abnimmt. Sie bleibt immer (thermochemisch) negativ, wenn die ganze Kurve unterhalb AH liegt, was beinahe ohne Ausnahme der Fall ist. (Nur bei Salzen und Wasser sind Ausnahmen bekannt, die im dritten Heft zur Sprache kommen.) D. h. die Mischungswärmen sind fast immer verhältnismäfsig klein in Bezug auf die Schmelzwärmen.

Ebenso werden die differentiellen Lösungswärmen gefunden aus der Differenz der Schmelzwärme und der differentiellen Mischungswärme, also ist die Wärme für die Auflösung von 1 Mol. festem B in einer unendlich grofsen Quantität der Lösung a : $-BH + BG = -HG$. Auch diese Wärme nimmt stetig ab, wenn x von 1 bis 0 abnimmt.

Wären dagegen die Mischungswärmen der flüssigen Komponenten thermochemisch negativ (Kurve $Ab'B$), so sieht man leicht, dafs die integralen sowie die differentiellen Lösungswärmen von $x = 1$ bis $x = 0$ einen stets gröfseren Wert bekommen, nämlich von $-HB$ bis $-HK$ anwachsen.

Dasselbe würde für die Lösungswärmen der Komponente A gelten, wofür eine ähnliche Konstruktion auf der A-Achse auszuführen wäre.

Die Lösungswärme, die für die Betrachtung der Schmelz- oder Lösungskurven gebraucht wird, ist nun für jede Temperatur die differentielle Lösungswärme in der bei dieser Temperatur gesättigten Lösung. Bleibt diese Konzentration bei sinkender Temperatur stetig abnehmend (normaler Fall), so verschiebt sich also allmählich der Punkt b, von wo aus die Tangente gezogen werden mufs, von B nach A. Die Kurve selbst ändert aber auch

ihre Gestalt mit der Temperatur. Im allgemeinen wird jedoch das Resultat sein, daſs bei positiver Mischungswärme die differentielle Lösungswärme in der gesättigten Lösung, beim Verfolgen der Schmelzkurve vom Schmelzpunkt zu niedrigeren Temperaturen, stets kleiner, bei negativer Mischungswärme stets gröſser wird.

Praktisch wird natürlich nie die ganze Kurve der Mischungswärmen bei solchen Temperaturen bestimmbar sein, wo die Schmelzkurven bestehen, denn in diesem Falle sind nur die Flüssigkeiten der mittleren Konzentrationen an A und B ungesättigt. Für die Konstruktion der Tangente hat man aber auch nur den Teil der Kurve bis zu den beiderseitig gesättigten Lösungen nötig. Gewöhnlich wird nicht die Mischungswärme und die Schmelzwärme, sondern sofort die integrale Lösungswärme bestimmt. Legt man durch H eine horizontale Achse, so sieht man leicht, daſs die Kurve AbB erhalten wird, wenn man die Lösungswärme für die Bildung von 1 Mol. Lösung unterhalb dieser Achse abträgt. Das Anlegen der Tangente wird um so genauer, wenn man die Kurve ein wenig über die gesättigten Lösungen hinaus verfolgen kann, was gewöhnlich in der Weise gelingt, daſs man die Verdünnungswärme einer so viel wie möglich übersättigten Lösung bestimmt.

Im eutektischen Punkte ist noch, worauf Dahms[1]) hinwies, eine besondere Bestimmungsweise der differentiellen Lösungswärmen für die beiden festen Komponenten denkbar. Weil hier nämlich die Konzentration während der Erstarrung sich nicht ändert, so ist die totale Erstarrungswärme für 1 Mol. Lösung: $x\,Q_1 + (1 - x)\,Q_2$ wenn Q_1 und Q_2 die molekularen Lösungswärmen der beiden Komponenten sind. Ist der Versuch praktisch ausführbar, so kann diese Summe bestimmt werden.

Ist nun weiter die Richtung der beiden Lösungskurven im eutektischen Punkte genau bekannt, so läſst sich aus den Gleichungen für die Kurven:

$$\frac{dl\,x}{dt} = \frac{Q_1}{2\,T^2} \quad \text{und} \quad \frac{dl(1-x)}{dt} = \frac{Q_2}{2\,T^2}$$

[1]) l. c. Seite 273.

sofort ableiten (weil x und T hier denselben Wert haben)

$$\frac{dx}{dt} : \frac{d(1-x)}{dt} = x\,Q_1 : (1-x)\,Q_2.$$

Das Verhältnis der Erstarrungswärmen der in der eutektischen Lösung anwesenden Quantitäten der Komponenten läfst sich daher aus der Richtung der Kurven[1]) und ihre Summe durch eine thermische Bestimmung ableiten, und aus beiden Daten und x also auch Q_1 und Q_2. Es wurde aber bis jetzt keine derartige Bestimmung ausgeführt.

c) Änderung der Gestalt der Schmelzkurve durch die Änderung der Lösungswärme. Wäre nun die Lösungswärme über den ganzen Verlauf einer Schmelzkurve bekannt, so könnte wohl die Formel (3) (Seite 272)

$$\frac{dlx}{dt} = \frac{Q}{2\,T^2}$$

auf die Kurven angewandt werden, aber nicht die integrierte Form (4) oder (5), bei deren Ableitung Q konstant vorausgesetzt wurde.

Es ist van Laar aber jüngst gelungen[2]) auch für den Fall variierender Lösungswärme eine integrierte Formel auf dem Wege des thermodynamischen Potentials abzuleiten, mit Benutzung der Theorie von van der Waals für die Beeinflussung der Molekeln zweier Komponenten aufeinander. Dieselbe kann wohl in einfacher Form T als Funktion von x, aber nic umgekehrt, angeben. Auf diese Weise wird die Formel (5) d idealen Schmelzkurve umgeändert in:

$$T = \frac{T_0}{1 - \frac{2\,T_0}{Q}\,lx} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

Statt derselben findet nun van Laar[3]):

---

[1]) Le Chatelier hat umgekehrt (unabhängig von Dahms) dieselbe Formel abgeleitet [Compt. rend. 130, 1606 (1900)] um den Winkel der beiden Kurven im eutektischen Punkte aus x und den beiden Lösungswärmen abzuleiten. — [2]) l. c. S. 273. — [3]) Bei ihm steht x für $(1-x)$ und θ für $\frac{2\,T}{Q}$.

$$T = T_0 \frac{1 + \frac{\alpha (1-x)^2}{[1 + r(1-x)]^2}}{1 - \frac{2 T_0}{Q} lx} \quad \ldots \ldots \quad (9)$$

worin α und r Koeffizienten aus der Zustandsgleichung für binäre Gemische von van der Waals[1]) sind, die mit der Attraktion und dem Volum der beiden Molekelarten im flüssigen Gemisch zusammenhängen.

Der Zähler des Bruches giebt an, wievielmal gröfser die Lösungswärme bei der Konzentration x und der Temperatur T ist, als die Schmelzwärme Q[2]).

Hat man nun ein System mit negativer Mischungswärme, so wird nach Fig. 104 die Lösungswärme beim Verfolgen einer Kurve vom Schmelzpunkt nach unten stets gröfser, daher die aus Gleichung (9) für einen bekannten x-Wert abgeleitete Temperatur der Kurve ebensoviel Male gröfser wie die aus Gleichung (8) abgeleitete Schmelztemperatur bei demselben x-Wert für den Fall einer idealen Schmelzkurve. Bei negativer Mischungswärme wird also die Gestalt der Kurve in der Weise geändert, dafs sie — in zunehmendem Mafs mit sinkender Temperatur — über die Lage der idealen Kurve erhöht wird.

Umgekehrt wird bei positiver Mischungswärme die reelle Kurve niedriger liegen wie die ideale. Der Unterschied wird natürlich desto gröfser, je gröfser der (+ oder —) Betrag der Mischungswärmen. Der Gang dieser Abweichungen wird abhängig sein von der Gestalt der Kurven der Mischungswärmen (in der Gleichung (9) also von der Gröfse der Koeffizienten α und r).

Man kann dies auch so ausdrücken, dafs bei negativer Mischungswärme (also differentielle Lösungswärmen, die gröfser sind wie die Schmelzwärmen) die Löslichkeit der festen Substanz bei bestimmter Temperatur kleiner, bei positiver Mischungswärme gröfser ist wie bei der idealen Kurve.

Hieraus folgt nun weiter noch, dafs im ersteren Falle statt

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 188 (1891). — [2]) Bei seiner Ableitung ist jedoch keine Korrektion für die Änderung der Schmelzwärme an sich mit der Temperatur angebracht.

einer idealen konkaven Kurve eine solche mit Inflexionspunkt entstehen kann, im zweiten statt einer idealen mit Inflexionspunkt eine andere ohne solchen Punkt auftreten kann. Die einfache Regel für den Inflexionspunkt ist also jetzt nicht mehr gültig, eine kompliziertere für Gleichung (9) gültige ist auch von van Laar abgeleitet [1]).

d) Bestätigungen. Die älteren Untersuchungen von Favre, Bussy und Buignet, Dupré, Winkelmann und Guthrie über Mischungswärmen von Flüssigkeiten bezogen sich alle auf solche Gemische, deren Schmelzkurven nicht bestimmt waren; dieselben sind also für die jetzt diskutierte Frage nicht zu verwerten. Nur ist daraus abzuleiten, dafs in der grofsen Mehrheit der Fälle, wo sich keine Änderung im Molekularzustande der Komponenten beim Vermischen erwarten läfst, die Mischungswärmen negativ sind. Dagegen verdienen die Untersuchungen von Battelli und Martinetti [2]) Beachtung. Sie haben die Mischungswärmen aller Komponentenpaare untersucht, deren Schmelzkurven von Palazzo und Battelli bestimmt waren.

Sie fanden ohne Ausnahme eine Wärmeabsorption beim Vermischen folgender Flüssigkeiten:

Naphtalin + Paraffin
„ + Naphtylamin
Diphenylamin + Paraffin
„ + Nitronaphtalin
Bromkampfer + Stearin

Daher sollte die Lösungswärme jeder Komponente in den gemischten Schmelzen gröfser sein als ihre Schmelzwärme bei der betreffenden Temperatur.

Battelli und Martinetti bestimmten nun auch die Erstarrungswärmen mehrerer Gemische, fanden dieselben jedoch merkwürdigerweise nicht gröfser, sondern bedeutend kleiner wie die Summe der Schmelzwärmen der Komponenten. Wenn dies nicht auf Versuchsfehler zurückzuführen ist, so könnte es nur Erklärung finden durch die Annahme, dafs sich unter Wärme-

[1]) Verslag. Akad. Wet. Amsterdam, Juni 1903. — [2]) l. c. S. 253.

absorption feste Mischungen gebildet hätten [1]). Es ist also ohne weiteres nicht möglich, ihre Mischungswärmen zu benutzen, um die Änderung der Schmelzwärme auf den Kurven in die Formel für dieselbe einzuführen.

Zweitens sind die Versuche von Mazzotto [2]) anzuführen. Er bestimmte die Mischungswärme im flüssigen Zustande für einige Metallpaare. Ich gebe seine Resultate umgerechnet auf 1 Grammatom der Legierung in folgender Tabelle, wo Q die entwickelte Wärme in Grammkalorien. Leider wurden nicht alle Versuche eines Metallpaares bei genau derselben Temperatur ausgeführt.

Sn + Pb 356 bis 383°		Sn + Zn 442 bis 460°		Sn + Bi 341 bis 359°		Sn + Hg 271 bis 313°		Pb + Hg 330 bis 354°		Pb + Bi 355 bis 382°	
At.-Proz. Sn	Q	At.-Proz. Sn	Q	At.-Proz. Sn	Q	At.-Proz. Sn	Q	At.-Proz. Pb	Q	At.-Proz. Pb	Q
12,3	— 167	6,8	— 280	24,5	0	10,2	— 96	9,4	— 67	12,7	+ 107
21,8	— 254	12,7	— 436	39,3	0	18,4	— 158	16,9	— 112	22,5	+ 179
35,8	— 339	22,5	— 589	56,5	— 16	33,6	— 227	28,8	— 158	36,7	+ 275
52,7	— 396	38,8	— 818	72,2	— 15	46,6	— 239	35,0	— 151	53,7	+ 302
69,1	— 354	53,8	— 716	83,9	— 16	64,3	— 206	44,7	— 112	69,9	+ 239
81,7	— 243	70,0	— 636	91,7	— 14	78,3	— 142	61,8	— 59	82,3	+ 146
89,9	— 132	82,3	— 369			87,8	— 88	76,4	— 15	90,3	+ 89
								86,6	— 2		

Man sieht, dafs, mit Ausnahme von Pb + Bi, bei allen studierten Metallpaaren die Mischung im flüssigen Zustande Wärme absorbiert. Daher sollte nach Fig. 104 die Lösungswärme jedes Metalles dieser Paare gröfser sein, wie die reine Schmelzwärme desselben. Dies ist nun qualitativ in Übereinstimmung mit den von Spring [3]) und Mazzotto [4]) bestimmten Erstarrungswärmen einiger Legierungen von Sn + Pb und Sn + Zn, welche alle

[1]) Die Bestimmung von Mischungswärmen im flüssigen Zustande und Erstarrungswärmen von Gemischen wäre also auch noch eine Methode, um die Bildungswärme fester Mischungen zu bestimmen und dadurch ihre Existenz zu erkennen (S. 207). Die Erstarrungswärmen der Gemische allein können hierzu natürlich nicht dienen. — [2]) Rendic. Ist. Lombard. (2) **18**, 165 (1885). — [3]) Bull. Acad. Brux. (3) **11**, 355 (1886). — [4]) Mem. Ist. Lomb. **16**, 1 (1891).

gröfser befunden wurden als die Summe der Schmelzwärmen der betreffenden Mengen beider Metalle.

Bei Pb + Bi, dem einzigen Fall wo die Mischung Wärme entwickelt, ist auch die Erstarrungswärme aller Legierungen kleiner gefunden als die Summe der Schmelzwärmen der Bestandteile. Zuletzt ist bei Sn + Bi bei mehr als 50 Proz. Sn die Mischungswärme schwach negativ gefunden; die graphische Darstellung der Werte macht es wahrscheinlich, dafs bei geringem Sn-Gehalt die Werte schwach positiv ausfallen würden. Hiermit in Übereinstimmung fand Mazzotto bei $Sn_{16}Bi$ und Sn_8Bi die Schmelzwärmen schwach gröfser, bei Sn_4Bi bis $SnBi_3$ schwach kleiner als die berechneten.

Für quantitative Schlüsse über die Lösungswärmen beider Metalle eines Paares in aufeinanderfolgenden Punkten ihrer Schmelzkurven sind jedoch auch diese Bestimmungen nicht brauchbar, weil die Erstarrungswärmen der Legierungen sich zusammensetzen aus 1. Erstarrungswärme des einen Metalles von einer bestimmten Anfangstemperatur bis zum eutektischen Punkte, wobei die Konzentration und die Temperatur sich fortwährend ändern, und 2. Erstarrungswärme des Eutektikums; während die Mischungswärmen nur für viel höher liegende Temperaturen bestimmt wurden. Doch läfst sich noch eine qualitative Übereinstimmung der Kurven für ein gleiches Metall in seinen Gemischen mit anderen ableiten. Denn der Betrag der negativen Mischungswärme des Zinns ist am gröfsten mit Zink, kleiner mit Blei, noch kleiner mit Wismut. Und nun findet man in Fig. 89 und 90, dafs die Sn-Kurve für das System Sn—Zn höher liegt, wie im System Sn—Pb, und im System Sn—Bi am niedrigsten. Ebenso liegt die Bi-Kurve mit Sn höher wie mit Pb, und die Pb-Kurve höher mit Sn wie mit Bi, gerade so wie es der Unterschied der Mischungswärmen erheischt. Strenge Schlüsse sind hier nicht möglich, weil ein Teil der Abweichungen auch aus der Bildung von Mischkrystallen zu erklären wäre (S. 208).

Es liegen jedoch auch mehrere direkte Bestimmungen von Lösungswärmen solcher Substanzen vor, deren Lösungskurven in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt wurden.

So haben Speyers[1]) und Forch[2]) folgende Werte für Naphtalin gefunden:

Lösungsmittel	Q	Lösungsmittel	Q
CH_3OH	$-4233\ S$	C_6H_6	$-4130\ F$
C_2H_5OH	$-4861\ S$	CS_2	$-4485\ F$
C_3H_7OH	$-5681\ S$	$CHCl_3$	$-3461\ F$
C_7H_8	$-4267\ S$	„	$-3852\ S$
„	$-4172\ F$	$C_4H_{10}O$	$-3593\ F$

Alle diese Werte sind integrale Lösungswärmen verdünnter Lösungen bei 20°. Die Lösungsmittel folgen in der Reihe wachsender Löslichkeit des Naphtalins aufeinander. Die Kurven für die drei Alkohole liegen noch oberhalb Kurve I, Fig. 99; die Toluolkurve fällt nahezu mit Kurve 3 zusammen; die Kurve 4 daselbst gilt, wie früher besprochen wurde, für C_6H_6 und CS_2, Nr. 7 für $CHCl_3$. Die Kurve für Äther ist nicht bekannt.

Man sieht, dafs diese Reihe nur teilweise mit der Reihe der Lösungswärmen übereinstimmt. Vielleicht wäre es besser, wenn die differentiellen Lösungswärmen bekannt wären, doch wird die starke Abweichung der alkoholischen Kurven damit wohl nicht erklärt, und weist wohl auf abweichende Molekularzustände in diesen Lösungsmitteln.

Speyers (s. S. 281) hat noch für mehrere andere organische Stoffe Löslichkeit und Lösungswärme in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt und nur bisweilen bessere Übereinstimmung in der Reihenfolge gefunden.

Zuletzt seien einige Bestimmungen von Pickering[3]) über Lösungswärmen einiger Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln angeführt.

Er fand z. B. folgende Werte:

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **18**, 156 (1896). — [2]) l. c. S. 280. — [3]) Journ. Chem. Soc. **53**, 871 (1888).

Lösungsmittel	Jod	Schwefel
—	— 1485	— 301
Benzol	— 3057	— 690
Chloroform	— 3007	— 697
Tetrachlorkohlenstoff	— 2891	— 624
Schwefelkohlenstoff	— 2504	— 469
Alkohol	— 857	—
Äther	— 768	— 1499

	$HgCl_2$	$CaCl_2 . 6\,aq$	$MgN_2O_6 . 6\,aq$	$CaN_2O_6 . 4\,aq$
Wasser	— 2116	— 4251	— 4547	— 8354
Alkohol	0	— 2563	+ 936	— 1835

Alle diese Werte sind integrale Lösungswärmen bei 18° in 200 bis 400 Mol. Lösungsmittel, für 1 Mol. Salz oder 1 Atom der Elemente. Die erste Ziffer bei J und S ist die Schmelzwärme.

Aus diesen Tabellen sieht man, dafs beim Jod alle angeführten Lösungswärmen erheblich von der Schmelzwärme und auch untereinander abweichen. Dasselbe wird vermutlich auch wohl mit den differentiellen Lösungswärmen in den gesättigten Lösungen der Fall sein, und wenn dafür die Reihenfolge dieselbe bleibt wie die obige, so würde man daraus schliefsen können, dafs die Löslichkeit des Jods in den genannten Lösungsmitteln von Benzol bis Äther zunehmen sollte. Nach Arctowski (S. 251) wächst die Löslichkeit in der Reihe: CS_2, $CHCl_3$, C_6H_6, Äther. Die Übereinstimmung ist also nur teilweise.

Beim Schwefel ist die Löslichkeit in Benzol vom Vergleich auszuschliefsen, weil hierfür wegen der Bildung zweier Schichten keine kontinuierliche Lösungskurve besteht. Die Löslichkeit in Äther (0,97 Proz.) ist kleiner wie diejenige in $CHCl_3$ (1,25 Proz.), was mit den Werten der Lösungswärmen übereinstimmt. Bei CS_2 ist sie dagegen viel gröfser (38,7 Proz.), was mit der Wärme ganz in Widerspruch steht. Dergleichen Abweichungen wären also auf Unterschiede im Molekularzustande der Lösung zurückzuführen.

Dies zeigt sich sehr deutlich bei der Betrachtung der letzten Tabelle. Die darin angeführten Lösungswärmen von Salzen sind alle in Alkohol viel kleiner negativ als in Wasser oder sogar positiv [1]). Daraus würde man folgern, dafs die Löslichkeit bei 18° in Alkohol gröfser wie in Wasser sein sollte, während thatsächlich der umgekehrte Fall vorliegt. Diese starke Abweichung der Ergebnisse weist auf den starken Einfluſs, den die Ungleichartigkeit des Lösungszustandes in beiden Lösungsmitteln auf die Lage der Löslichkeitskurve hat.

Wir kommen also zum Schluſs, dafs die vorhandenen Daten über Mischungs- oder Lösungswärmen nur in wenigen Fällen Schlüsse über die Reihenfolge der Löslichkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln erlauben.

Van Laar hat daher umgekehrt versucht, seine Formel (9) an ein paar Beispielen zu prüfen, indem er aus dem Anfang der Kurve die Schmelzwärme und aus dem weiteren Verlauf die Koeffizienten α und r und damit die T-Werte für die ganze Reihe der x-Werte berechnete und mit den Beobachtungen verglich.

Ich teile zuerst die (nicht publizierten) Berechnungen mit für die Schmelzkurven des Naphtalins mit CS_2, nach Étard (Fig. 99, Kurve 4). Hierfür leitete van Laar aus der Kurve ab:

$$Q = 3816 \qquad \alpha = 0{,}038 \qquad r = -0{,}4$$

und berechnete damit die Tabelle (a. f. S. oben).

Die Übereinstimmung der berechneten mit den gefundenen Temperaturen ist also sehr gut, mit Ausnahme der drei letzten Temperaturen. In dieser Gegend läuft die Kurve aber bereits so steil, dafs ein kleiner Fehler in x einen sehr grofsen in T ergiebt.

Die Lösungswärme wird gefunden durch Multiplikation von

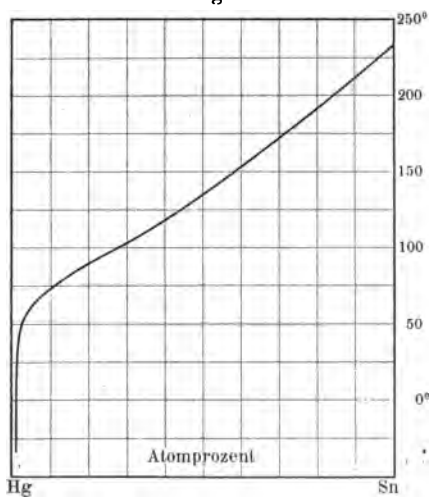
---

[1]) Pickering findet dasselbe auch für viele (nicht für alle) anhydrische Salze. Da dieselben aber bei 18° nicht als solche neben der Lösung bestehen können, sondern feste Hydrate oder Alkoholate bilden, so können ihre Lösungswärmen nicht zum Vergleich benutzt werden. Die angeführten Salze sind dagegen neben wässeriger Lösung bei 18° beständig; ob dieses auch neben alkoholischer Lösung der Fall ist, steht nicht ganz fest. Vielleicht ist dadurch auch die Abweichung zu erklären.

x	Zähler	$T-273$ berechnet	$T-273$ gefunden	Differenz
1	1	80°	80°	0°
0,847	1,00101	69,8	70	— 0,2
0,693	1,00465	59.1	60	— 0,9
0,553	1,01127	48,7	50	— 1,3
0,442	1,01959	39,6	40	— 0,4
0,336	1,03108	29,8	30	— 0,2
0,253	1,01312	20,5	20	+ 0,5
0,182	1,05615	10,4	10	+ 0,4
0,128	1,06810	0,1	0	+ 0,1
0,088	1,07836	— 10,5	— 10	— 0,5
0,062	1,08566	— 20	— 20	0
0,041	1,09202	— 30,8	— 30	— 0,8
0,022	1,09803	— 45,9	— 40	— 5,9
0,014	1,10071	— 56	— 50	— 6,0
0,007	1,10311	— 70	— 60	— 10,1

Q mit dem Zähler; sie wächst also von 3816 [1]) bis 4217, wenn der Naphtalingehalt der gesättigten Lösung von $x = 1$ bis $x = 0{,}007$ abnimmt. Die Mischung von flüssigem Naphtalin mit CS_2 sollte also Wärme absorbieren. Die Bestätigung hiervon steht noch aus, wohl aber stimmte die Lösungswärme bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich gut mit der von Forch bestimmten (Tabelle S. 297).

Fig. 105.



Weiter hat van Laar die aus Versuchen von van Heteren [2]) bekannte Schmelzkurve des Zinns

[1]) Die berechnete Schmelzwärme stimmt jedoch nicht mit dem experimentell bestimmten Wert (Tabelle S. 277). — [2]) Dissertation, Amsterdam 1902. Die Schmelzkurve des Zinns dehnt sich bis — 34,5° aus. Darunter tritt als feste Phase entweder eine Verbindung oder Mischkrystalle auf. Auch Puschin, Zeitschr. f. anorg. Chem. 36, 201 (1903) erhielt eine analoge Kurve; jedoch achte ich seine Schlüsse weniger richtig.

(Fig. 105) in seinen Legierungen mit Hg berechnet, die sich von der Naphtalinkurve durch einen Inflexionspunkt unterscheidet.

Er leitete aus der Kurve ab:

$$Q = 2550 \qquad \alpha = 0{,}0453 \qquad r = -0{,}74$$

und berechnete damit:

x	Zähler	$T-273$		Differenz
		berechnet	gefunden	
1	1	232°	232°	0°
0,8995	1,0005	211,6	211,6	0
0,8284	1,0018	197,5	198,6	− 1,1
0,7662	1,0036	185,2	183,7	+ 1,5
0,7031	1,0066	172,8	173,0	− 0,2
0,6144	1,0132	155,6	155,2	+ 0,4
0,4999	1,0286	134,3	133,4	+ 0,9
0,4027	1,0519	117,3	115,2	+ 2,1
0,3533	1,0697	109,3	107,4	+ 1,9
0,3246	1,0826	105,0	103,4	+ 1,
0,3187	1,0856	104,0	102,4	+ 1,6
0,2896	1,1016	99,9	99,0	+ 0,9
0,2845	1,1048	99,2	98,8	+ 0,4
0,2523	1,1270	95,0	95,4	− 0,4
0,2453	1,1324	94,1	94,0	+ 0,1
0,2037	1,1703	89,3	90,0	− 0,7
0,1811	1,1957	86,8	88,4	− 1,6
0,1079	1,3121	78,9	79,7	− 0,8
0,0517	1,4579	65,5	65,2	+ 0,3
0,0121	1,6114	22,9	25,0	− 2,1
0,0097	1,6223	15,7	15,0	+ 0,7
0,0059	1,6403	− 0,1	0,0	− 0,1
0,0036	1,6516	− 14,9	− 18,8	+ 3,9

Die gefundene Kurve wird also über eine Strecke von 25 sogar für den unteren steilen Teil mit grofser Genauigkeit durch die Berechnung wiedergegeben. Die Lösungswärme wächst hier viel stärker als auf der Naphtalinkurve, nämlich von 2550 bis $1{,}6516 \times 2550 = 4250$, wenn x von 1 bis 0,0036 abnimmt. Daher sollte die Mischung von flüssigem Zinn mit Quecksilber bedeutend Wärme absorbieren. Aus den Versuchen von Mazzotto (Tabelle S. 295) läfst sich die differentielle Mischungswärme für 1 Atom Zinn mit nahezu reinem Quecksilber auf etwa 800 cal.

schätzen, während sie aus der Zunahme der Lösungswärme auf $4250 - 2550 = 1700$ sich ergiebt. Die Wärmeabsorption sollte demnach bei niedrigen Temperaturen noch viel stärker sein als bei $\pm 300^0$; ein genauer Vergleich ist also ohne weitere Experimente nicht möglich.

Durch die starke Zunahme der Lösungswärme beim Verfolgen der Kurve wäre hier das Auftreten eines Inflexionspunktes in der Kurve zu erklären, worauf S. 293 bereits hingewiesen wurde. Denn, wenn $Q = 2550$ und $T_0 = 273 + 232 = 505$, so wäre $\varphi = \frac{2550}{505} = 5{,}05$, also die ideale Schmelzkurve des Zinns ohne Inflexionspunkt. Die geänderte Lösungswärme erklärt dann die geänderte Form der Kurve.

Neben dieser Auffassung ist jedoch noch eine andere möglich. Nach Person (Tabelle S. 283) ist die Schmelzwärme des Zinns pro 1 Atom = 1690 cal., also etwa 1,5 mal kleiner wie der aus dem Anfang der Schmelzkurve abgeleitete Wert. Nimmt man an, dafs diese Zahl richtig ist, so wäre die Depression des Schmelzpunktes etwa 1,5 mal zu klein. Dies könnte auf zweierlei Weise erklärt werden. Zuerst durch die Annahme, dafs sich aus den Lösungen nicht reines Sn, sondern Mischkrystalle ausscheiden. Diese Annahme ist aber mit Sicherheit durch van Heteren widerlegt, indem er durch Potentialmessungen fand, dafs sich sogar bei 25° noch reines oder beinahe reines Zinn ausscheidet.

Als zweite Erklärung bliebe dann noch übrig, dafs das Quecksilber nicht einatomig, sondern zu einem Betrag von etwa 1,5 associiert in den zinnreichen Lösungen vorkommt. Nimmt man 1690 für die Schmelzwärme, dann ist $\varphi = \frac{1690}{505} = 3{,}35$, also der Inflexionspunkt zu erwarten. Er kann aber durch den Zuwachs der Lösungswärme ausgeprägter werden. Dafs die Lösungswärme jedenfalls stark ansteigt, wird dadurch bewiesen, dafs van Heteren die differentielle Lösungswärme in der gesättigten Lösung bei 25° für 1 Atom Zinn auf elektrischem Wege gleich 3000 cal. fand. Nach der Berechnung von van Laar wäre dieser Wert dagegen $1{,}6114 \times 2550 = 4110$. Es dünkt

mich also am wahrscheinlichsten, dafs die Schmelzwärme nach Person nahezu richtig ist und dafs Hg als associiert anzunehmen ist. Die Abweichung der Sn-Kurve von der idealen Gestalt wäre also teilweise aus der Änderung der Lösungswärme, teilweise aus der Association des Quecksilbers und der eventuellen Änderung desselben zu erklären.

Van Laar hat weiter noch versucht[1]), die Schmelzkurven des Silbers in Gemischen mit Blei und Zinn (Fig. 88, S. 198) auf ähnliche Weise zu berechnen. Es gelang hierbei aber nicht, mit konstanten Werten für α und r in der Gleichung (9) dieselben wiederzugeben. Daher müssen in diesen Legierungen entweder noch Änderungen in der Molekelgröfse der gelösten Komponenten beim Fortschreiten auf der Kurve oder Bildung von Mischkrystallen oder beides angenommen werden. Jedenfalls lehrte die Berechnung, dafs auch in diesen Beispielen die Lösungswärme des Silbers bei abnehmender Konzentration desselben sich stark vergröfsert.

e) Einflufs veränderter Annahmen über den Molekularzustand der gelösten Komponenten. Bei der Betrachtung des Einflusses der Änderungen in der Lösungswärme wurde vorausgesetzt, dafs der Molekularzustand der beiden Komponenten in der Lösung ein bestimmter und in allen Konzentrationen gleichbleibender war.

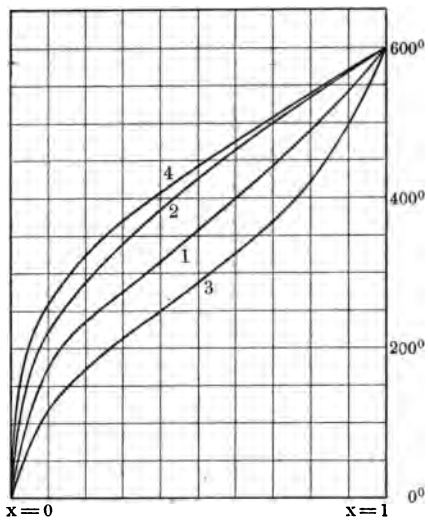
Jetzt wollen wir den Einflufs von Änderungen im Molekularzustande auf die Lage der Schmelzkurve besprechen. Wenn wir den Fall ausschliefsen, dafs beide Komponenten sich in der Lösung zu einer oder mehreren Verbindungen vereinigen, so bleibt als mögliche Änderung nur Association oder Dissociation (gewöhnliche oder Ionisation) einer oder beider Komponenten übrig. Wir beschränken uns in erster Linie auf den Fall, dafs der Molekularzustand sich nicht mit der Konzentration und der Temperatur ändert. Betrachten wir zuerst, wie sich eine veränderte Annahme geltend macht, wenn sie diejenige Komponente betrifft, die sich nicht im festen Zustande ausscheidet. Um die

[1]) Kon. Akad. Wet. Amsterdam, Juni 1903.

Gedanken zu fixieren, nehmen wir an, daſs B die Komponente ist, deren Schmelzkurve studiert wird; A befindet sich dann nur in der Lösung.

Denken wir uns für B einen Stoff mit einem φ-Wert gleich 2 und $T_0 = 600$, so stellt in Fig. 106 die Kurve 1 die ideale Schmelzkurve von B dar.

Fig. 106.



Damit die experimentell bestimmte Kurve hiermit zusammenfiele, müſste nicht nur die Lösungswärme von B immer der Schmelzwärme gleich bleiben, sondern auch die Konzentration an A mit einer richtigen Annahme über dessen Molekularzustand berechnet sein. Hätte man dagegen die Molekulargröſse von A zweimal zu klein angenommen, also A_1 statt A_2 oder zwei Ionen statt A_1, so wären alle Konzentrationen an A gröſser genommen als die wahren. Statt der Kurve 1 würde also eine mehr nach links liegende Kurve 2 gefunden sein. Der Unterschied geht aus folgender Tabelle hervor:

Kurve 1 Gehalt an A_2	Kurve 2 Gehalt an A_1	Kurve 1 Gehalt an A_2	Kurve 2 Gehalt an A_1
5	9,52	60	75,00
10	18,18	70	82,15
20	33,33	80	88,89
30	46,15	90	94,74
40	57,14	95	97,43
50	66,67		

Hätte man umgekehrt die Molekulargröſse von A zweimal gröſser angenommen als die wahre (also A_2 statt A_1 oder A_1 statt zwei Ionen), so würde man statt der idealen Kurve 1 die

mehr nach rechts liegende Kurve 3 bekommen haben, weil die molekularen Konzentrationen von A kleiner berechnet waren, als der Wirklichkeit entsprach:

Kurve 1 Gehalt an A_1	Kurve 3 Gehalt an A_2	Kurve 1 Gehalt an A_1	Kurve 3 Gehalt an A_2
5	2,56	60	42,86
10	5,26	70	53,85
20	11,11	80	66,67
30	17,65	90	81,82
40	25,00	95	90,48
50	33,33		

Die Kurven 2 und 3 können jedoch ebenso durch eine falsche Annahme über den Molekularzustand der Komponente B auftreten, und es entsteht dann die Kurve 2, wenn man für B die Molekel zweimal zu grofs (also B_2 statt B_1 oder B_1 statt zwei Ionen) annimmt, und die Kurve 3, wenn man die Molekelgröfse umgekehrt zweimal zu klein annimmt. Man sieht das sofort, wenn man mit diesen Voraussetzungen die veränderte Konzentration berechnet, und findet dann Werte für B, welche die in obigen Tabellen für die Kurven 2 und 3 gegebenen Werte für A zu 100 ergänzen. Man bekommt also für die Schmelzkurve von B statt der idealen Kurve 1:

die Kurve 2, wenn die Molekelgröfse von A zweimal zu klein oder diejenige von B zweimal zu grofs genommen wird;

die Kurve 3, wenn die Molekelgröfse von A zweimal zu grofs oder diejenige von B zweimal zu klein genommen wird.

Bei anderen Voraussetzungen würden natürlich noch andere von 1 abweichende Kurven erhalten werden.

In den meisten Fällen wird man aus der Natur der beiden Komponenten und den erworbenen Kenntnissen über associierende und dissociierende Stoffe wohl die richtige Wahl der Zustände der beiden Komponenten in der Lösung treffen und daher sich überzeugen können, ob bei dieser Wahl eine ideale Schmelzkurve erhalten wird.

Ist dies nicht der Fall, so wird man versuchen können, ob durch Änderung der Annahme über den Molekularzustand von A oder von B die Kurve in eine ideale Schmelzkurve umzuwandeln ist. Gelingt dies, so giebt diese Kurve durch ihre Gestalt sofort den φ-Wert für die feste Komponente an. Fraglich bleibt dann aber im allgemeinen noch, ob man eine veränderte Annahme über die Molekulargröfse von A oder von B in der Lösung machen soll.

Gesetzt man hätte z. B. eine Kurve 2 bekommen, bei Annahme der Molekulargröfsen A_1 und B_1, so ist dieselbe auf eine ideale Kurve 1 zurückzuführen, indem man entweder die Molekulargröfsen A_1 und $B_{1/2}$, oder A_2 und B_1 annimmt. Hierzwischen ist nur eine Entscheidung möglich bei Kenntnis der Schmelzwärme der festen Komponente B [1]).

Aus derselben ist nämlich sofort abzuleiten, ob man B_1 oder $B_{1/2}$ als Molekulargröfse in der Lösung annehmen soll, da der Wert von $\varphi = \frac{Q}{T}$ pro Molekel der Komponente B durch die Gestalt der Kurve 1 bedingt wird (in Fig. 106 galt die Kurve für $\varphi = 2$). Es ist also nur zu sehen, ob dieser Wert für B_1 oder für $B_{1/2}$ erreicht wird. Steht die Molekulargröfse für die Komponente B fest, so ist auch diejenige für A festgelegt [2]).

---

[1]) Dieselbe ist entweder aus thermochemischen Messungen zu bestimmen oder durch Schmelzpunktserniedrigungen von B mittels solcher Stoffe, über deren Molekulargröfse in B gelöst kein Zweifel sein kann. Es sei nämlich erinnert, dafs in der Theorie der verdünnten Lösungen die Erniedrigung beim Lösen von 1 Mol. A in 100 g B durch $\frac{0{,}02\,T^2}{q}$ ausgedrückt wird, worin q die Schmelzwärme von 1 g B. Hieraus ist q also zu berechnen, frei von jedweder Annahme über die Molekulargröfse von B in den Lösungen.

[2]) Es kommt hier ein schroffer Gegensatz mit der Theorie der verdünnten Lösungen zum Vorschein. Denn dieselbe sagt, dafs die Gefrierpunktsdepression nichts lehren kann über die Molekulargröfse der festen Komponente in den Lösungen. Es läfst sich nun deutlich zeigen, wie dies nur wahr ist, wenn man sich auf die Betrachtung der oberen Stücke der Schmelzkurve beschränkt. Nehmen wir z. B. die Schmelzkurve 2, Fig. 106. Wenn 1 unter der Voraussetzung der Molekulargröfse B_1 gilt, tritt 2 dafür an den Platz, wenn man mit der doppelten Gröfse B_2 rechnet. Im Anfang der Kurven sind nun für dieselben Erniedrigungen die Konzentrationen von

Wir kommen also zu dem Resultat, daſs, wenn die Molekulargröſsen der beiden Komponenten in der Lösung für alle Konzentrationen dieselben bleiben, die Gestalt einer Schmelzkurve eine Entscheidung über diese beiden Gröſsen möglich macht, wenn die Kurve eine genügend groſse Ausdehnung erlangt und auſserdem die Schmelzwärme der festen Komponente bekannt ist.

Sind die Lösungen aber nicht ideal und bleibt also die Lösungswärme nicht der Schmelzwärme gleich, so ist derselbe Schluſs noch möglich, wenn man nur die Lösungswärmen für eine genügende Anzahl Punkte der Kurve bestimmt und mittels Formel (9) die theoretische Kurve berechnet, um zu sehen, bei welchen Annahmen über die Molekulargröſsen sie sich mit der empirischen deckt.

f) Änderung im Molekularzustande der Lösung bei Änderung der Konzentration und der Temperatur. In den meisten Fällen jedoch, wo Zweifel über die Molekulargröſsen einer oder beider Komponenten möglich ist, wird die wirkliche Sachlage noch viel komplizierter sein, indem dann diese Gröſsen sich wohl stetig mit Konzentration und Temperatur ändern.

In solchen Fällen ändert sich ganz sicher auch die Lösungswärme im Verlaufe der Kurve, und es ist aus diesen beiden Ursachen nicht mehr möglich, eine Berechnung für die Gestalt der ganzen Kurve anzustellen; man muſs dann auf eine Differentialgleichung für die Kurve zurückgreifen und versuchen, diese an den Versuchsdaten zu prüfen. Wohl hat van der Waals aus Thomsens thermochemischen Daten berechnet, daſs in vielen Fällen auch bei Lösungen, wo Association oder Dissociation statt-

A für 2 etwa zweimal gröſser wie für 1 (Tabelle S. 304). Dasselbe ist nun auch der Fall bei der Kurve 4, die für den Fall der wirklichen Molekulargröſse B_2, wodurch $\varphi = 4$ wird, berechnet ist. Die Kurven 4 und 2 decken sich fast ganz bis zu etwa 20 Mol.-Proz. A. (Ebenso würde der obere Teil einer Kurve für $\varphi = 2$, die man aber mit der Molekulargröſse B_3 berechnet hätte, sich mit dem Anfang der Kurve für die wirkliche Molekulargröſse B_3 und $\varphi = 6$ decken.) Es resultiert also dieselbe Erniedrigung, ob das Molekulargewicht B_2 ist oder B_1, aber als B_2 berechnet wird. Dies gilt jedoch nur für den Anfang. Bei gröſseren Konzentrationen entfernen sich die Kurven 4 und 2 deutlich, und dadurch kann auf die wirkliche Molekulargröſse von B geschlossen werden, falls die Kurve eine ideale ist.

findet, die Mischungswärme mittels seiner in Gleichung (9) eingeführten Koeffizienten α und r dargestellt und damit die Lösungswärme berechnet werden kann[1]); doch werden in solchen Fällen ganz sicher diese Koeffizienten mit der Temperatur sich ändern, also doch die Anwendung dieser Gleichung für die ganze Kurve unmöglich sein. Auch ist es unbedingt nötig, die Lösungswärmen experimentell für kleine Teilstücke der Kurve zu bestimmen, da sonst bei Berechnung von α und r aus diesen Kurventeilen leicht falsche Daten bekommen werden, weil man dann auf Rechnung veränderter Lösungswärme schiebt, was teilweise der Änderung des Molekularzustandes der Lösung entstammt.

Was die zu benutzende Differentialgleichung betrifft, so ist dafür die Gleichung (3) von van 't Hoff (S. 272) nicht zu gebrauchen, weil diese sozusagen die Bruttokonzentration x enthält, also voraussetzt, dafs keine Änderung in Association oder Dissociation der Lösungsbestandteile beim Fortschreiten auf der Kurve stattfindet.

Van 't Hoff hat später[2]) diese Formel für den jetzt betrachteten Fall umgeändert in

$$\frac{dlix}{dt} = \frac{Q}{2i\,T^2} \quad \cdots\cdots\cdots \quad (10)$$

worin i wieder angiebt, in wieviele Teile eine Molekel des gelösten Stoffes bei der betrachteten x und T zerfallen ist.

Diese Formel ist danach von Rudolphi[3]) und von Noyes[4]) auf mehrere Weisen umgeändert, mit dem Zweck, sie besonders für wässerige Lösungen von Elektrolyten anwendbarer zu machen. Sie führten dazu den Dissoziationsgrad und seine Änderung mit der Temperatur ein und zerlegten die Lösungswärme in Lösungswärme des nichtionisierten Salzes und Ionisationswärme.

Van Laar[5]) zeigte aber, dafs sowohl die ursprüngliche Ab-

[1]) So für Mischungen von H_2O mit HCl, HBr, HJ, HNO_3 und H_2SO_4, dagegen nicht mit Essigsäure. Die Berechnungen wurden nicht publiziert. Ich komme auf diesen Punkt im dritten Hefte, wo die Lösungswärmen dieser hydratbildenden Stoffe ausführlicher besprochen werden, zurück. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 147, 547 (1895). — [3]) Ibid. 17, 277 (1895). — [4]) Ibid. 26, 699 (1898). — [5]) Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 457 (1894) und 18, 274 (1895) oder Lehrb. mathem. Chemie.

leitung von van 't Hoff, wie diese angebrachten Änderungen nicht einwandsfrei sind, und gab selber genauere Formeln, sowohl mit Berücksichtigung des Molekularzustandes des gelösten Stoffes wie desjenigen des Lösungsmittels. Es entwickelte sich hierüber ein langer Streit zwischen ihm und Noyes[1]), welcher gröfstenteils dem Mifsverständnisse entstammte, als ob Q in den Formeln (3) und (10) die integrale Lösungswärme bis zur Sättigung sei, während dafür die differentielle Lösungswärme zu nehmen ist.

Ich sehe hier aber von der Wiedergabe der verwickelten Formeln ab, weil dieselben zu äufserst wenig Prüfungen Veranlassung gegeben haben. Es ist wegen ihrer Gestalt wohl keine andere Prüfung möglich, als eine Berechnung von Q zwischen zwei benachbarten Temperaturen, wenn man x und i durch Bestimmung der Löslichkeiten und des Leitungsvermögens festgestellt hat und überdies für kleine Temperaturintervalle Q unabhängig von der Temperatur voraussetzt. Dergleichen Berechnungen sind zuerst von Goldschmidt und von Maarseveen[2]) an Silberacetat, -propionat und -isobutyrat und o-Nitrobenzoesäure angestellt, welche eine etwas bessere Übereinstimmung mit der Formel von van Laar, wie mit Formel (10) ergaben. Noyes[3]) berechnete die Q-Werte nochmals für o-Nitrobenzoesäure und für $KClO_4$ und fand Übereinstimmung mit seiner Formel bis auf resp. 7,6 und 1,1 Proz. In diesen Berechnungen hat man jedoch teilweise die Q-Werte aus Mangel an anderen Daten oder fehlerhafter Einsicht nicht mit der differentiellen Lösungswärme, sondern mit der experimentell bestimmten integralen Lösungswärme verglichen[4]). Im allgemeinen können die Unterschiede hierzwischen sehr grofs sein (S. 290). Hier sind sie vielleicht ziemlich klein, weil die Sättigungskonzentrationen in den geprüften Fällen sehr gering waren. Aus derselben Ursache hat van 't Hoff bei der ersten Anwendnng seiner Formel (3) (S. 268) leidliche Übereinstimmung bekommen.

---

[1]) Die Literaturangabe findet sich: Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 513 (1903). — [2]) Ibid. **25**, 98 (1898). — [3]) Ibid. **43**, 513 (1903). — [4]) Nur bei den Silbersalzen wurde die differentielle Lösungswärme (nahezu richtig) bestimmt, indem man dieselben durch doppelte Umsetzung präcipitierte.

Da diese Prüfungen nur über ein Temperaturintervall von 10° stattfanden, sind sie natürlich ungeeignet, einen Einblick zu geben, wie die allgemeine Gestalt der idealen Kurve durch die fortschreitende Änderung des Molekularzustandes der einen oder der anderen Komponente abgeändert wird. Diesen Einblick gewährt aber wohl eine Betrachtung der Fig. 106.

Setzen wir zuerst voraus, daſs nur die feste Komponente B ihren Molekularzustand in der Lösung von $x = 0$ bis $x = 1$ kontinuierlich ändert von B_1 bis B_2. Sei Kurve 1 die ideale Kurve für den φ-Wert, der mit der Molekulargröſse B_1 übereinstimmt, so ist Kurve 4 die ideale Kurve für den Fall, daſs B_2 die Molekulargröſse ist. Wenn wir nun weiter voraussetzen, daſs die Konzentration auf B_2 berechnet wird, so wird die reelle Schmelzkurve nahe am Schmelzpunkt mit der Kurve 4 zusammenfallen, weil diese Kurve für die Molekulargröſse B_2 des gelösten Stoffes gilt und die Konzentration hierauf auch berechnet ist.

Das untere Stück der Kurve sollte aber für B_1 gelten, also mit der Kurve 1 zusammenfallen müssen. Wenn aber die Berechnung der Konzentration mit B_2 stattfindet, so ist das angenommene Molekulargewicht von B zweimal gröſser wie das wirkliche, deshalb tritt Kurve 2 an die Stelle von 1 (S. 304). Also wird die reelle Kurve im unteren Stück mit der Kurve 2, im oberen Stück mit der Kurve 4 zusammenfallen, in Wirklichkeit also sich zwischen diesen beiden bewegen, für den Fall, daſs sich das Molekulargewicht von B_1 für $x = 0$ bis B_2 für $x = 1$ ändert.

Hätte man dagegen die Konzentration nicht auf B_2, sondern auf B_1 berechnet, so muſs das untere Stück der reellen Kurve mit 1 zusammenfallen, weil diese Kurve für B_1 gilt und die Konzentration hierauf berechnet gedacht wurde. Das obere Stück sollte mit Kurve 4 zusammenfallen, weil diese für B_2 gilt. Jedoch ist jetzt die Konzentration auf B_1 statt B_2 berechnet, daher die Molekulargröſse zweimal zu klein angenommen, deshalb tritt an die Stelle von 4 eine Kurve, die sich zu 4 verhält wie 3 zu 1 (S. 305). Diese Kurve fällt oben mit 1 zusammen, verläuft aber im übrigen etwas höher.

Also wird die reelle Kurve am oberen Ende mit letztgenannter Kurve, am unteren mit Kurve 1 zusammenfallen.

Wir sehen also, daſs — sei es, daſs man mit B_1 oder B_2 rechnet — die reelle Kurve sich bei gradueller Änderung der Molekulargröſse von B doch nur wenig von der Lage entfernt, welche sie im idealen Fall haben würde, wo das Molekulargewicht von Anfang zu Ende B_1 oder B_2 bliebe. Beispiele, die hierher gehören, wären die Kurven von Stoffen wie Schwefel, Eis und Essigsäure, wenn für A Nichtelektrolyte mit normaler Molekulargröſse gewählt wurden. Bei Schwefel und Essigsäure, wo mehrere derartige Kurven früher gegeben sind (Fig. 98 und 100), zeigten sich bedeutende Unterschiede, die also wohl auf groſse Änderungen in der Lösung deuten. Keine derselben wurde bisher geprüft.

Eiskurven sind erst in der letzten Zeit für Lösungen von Nichtelektrolyten bei gröſseren Konzentrationen mit Genauigkeit bestimmt worden. So von Roth[1]) für Lösungen von Glukose und Chloralhydrat. Erstere war konkav zur x-Achse, letztere zuerst konvex, später konkav, während für die Formel H_2O sowohl wie für H_4O_2 die Eiskurve ganz konkav sein sollte, da φ resp. 5,275 oder 10,55, also jedenfalls gröſser als 4 ist. Roth versuchte die Prüfung einer Formel von Jahn[2]) für konzentrierte Lösungen, aber ohne experimentelle Bestimmung der Lösungswärmen und ohne Berücksichtigung der möglichen Änderung der Molekelgröſse des Wassers.

Betrachten wir zweitens den Fall, daſs nur das Molekulargewicht des Lösungsmittels A sich von $x = 0$ bis $x = 1$ kontinuierlich von A_2 bis A_1 ändert. Sei 1 wieder die ideale Kurve, die der wirklichen Molekelgröſse von B zukommt. Denken wir uns die Konzentration auf A_1 berechnet, so stimmt dies mit dem Zustande von A am oberen Ende der Kurve. Am unteren ist dagegen das Molekulargewicht von A in der Berechnung zweimal zu klein genommen, deshalb (S. 304) tritt hier Kurve 2 an die Stelle von 1. Die reelle Kurve wird also am oberen Ende mit 1, am unteren mit 2 zusammenfallen. Hätte man umgekehrt

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 43, 539 (1903). — [2]) Ibid. 41, 267 (1902).

die Konzentration auf A_2 berechnet, so sieht man leicht ein, dafs die reelle Kurve am unteren Ende mit 1, am oberen mit 3 zusammenfallen würde.

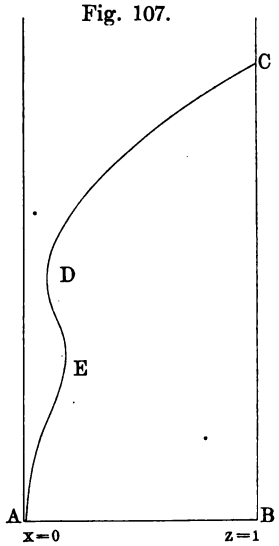
In beiden Fällen erfährt die ideale Kurve also eine viel bedeutendere Änderung wegen der graduellen Dissociation des Lösungsmittels, als durch diejenige des gelösten Stoffes verursacht wurde. Hierauf wären, jedenfalls teilweise, die starken Abweichungen der Lösungskurven von normalen Stoffen in associierenden Lösungsmitteln, wie Wasser und Alkoholen, zurückzuführen, wovon wir bei den Naphtalin- und Benzolkurven (Fig. 99) viele Beispiele gefunden haben. Ein anderer Teil der Abweichungen entspricht in solchen Beispielen den Änderungen der Lösungswärmen. Ohne genauere Kenntnis der letzteren sind daher keine Berechnungen anzustellen.

Treten in dritter Linie Änderungen des Molekularzustandes beider Komponenten in der Lösung zu gleicher Zeit auf, so erhellt, dafs die Abweichungen der Kurven von der idealen Gestalt sowohl deswegen, wie wegen der Änderung der Lösungswärmen noch bedeutender werden können. Hierzu gehören Beispiele wie die Eis- und Essigsäurekurven für alkoholische Lösungen und die Eis- sowohl als die Salzkurven für wässerige Lösungen von Elektrolyten. Auch hier ist mit Berechnungen nichts anzufangen ohne genaue Kenntnis der Lösungswärmen[1]). Da die Alkohole sowohl als die meisten (flüssigen) Salze mit Wasser bedeutende positive Mischungswärmen geben, wird die Schmelzwärme des Eises bei steigender Konzentration der Lösungen sicher kleiner werden, und damit ist eine Ursache gegeben für die stark zur x-Achse konkave Form der Eiskurve mit Alkohol[2]) und mit vielen Salzen nach früheren Untersuchungen von Rüdorff und de Coppet und späteren, von den S. 223 genannten Autoren. Doch wurden auch konvexe Eiskurven gefunden bei Lösungen von Essigsäure,

[1]) Daher sind die Berechnungen von Jones und Murray über die Association von Wasser, Essigsäure und Ameisensäure in ihren gegenseitigen Gemischen [Amer. Chem. Journ. 30, 193 (1903)] aus ihren Schmelzkurven nicht richtig. Überdies dehnen sie das Gesetz der verdünnten Lösungen auf viel zu grofse Konzentrationen aus. — [2]) Siehe die Übersicht bei Barendrecht: Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 234 (1896).

Glykokoll (Roth, l. c.), und Alkalisalzen und konvex-konkave Kurven bei den Chloriden zweiwertiger Metalle von Jones und Chambers. Keine einzige dieser Kurven wurde in ihrer vollen Ausdehnung rechnerisch verfolgt, sodafs wir vom Grade der Änderung der Molekularzustände beider Komponenten bis jetzt nur ein sehr dürftiges Bild haben.

Fig. 107.



In allen diesen Beispielen begegnen wir jedoch nur einer graduellen, keiner prinzipiellen Änderung der Gestalt der idealen Schmelzkurven. Eine solche tritt erst dann ein, wenn die Kurve bei Temperaturerniedrigung nicht fortwährend zu geringeren Werten für die Konzentration der gelösten Komponente führt, aber zeitweise zu gröfseren, wie der Teil DE der Kurve in Fig. 107. In diesem Teil ist dx/dt negativ, daher mufs hier auch die (zugeführte) Lösungswärme negativ, also die Auflösung in der gesättigten Lösung mit Wärmeentwickelung verknüpft sein.

Wie wir früher sahen, ist dies nur möglich, wenn die Mischung der flüssigen Komponenten bedeutende Wärmeentwickelung giebt (S. 289). Dies nun scheint bei normalen Stoffen niemals bedeutend genug zu sein, um das Zeichen der Lösungswärme umzukehren. Sogar bei den anomalen, die ihren Molekularzustand in der Lösung ändern, ist es nur dann beobachtet, wenn sie sich im festen Zustande und demnach wahrscheinlich auch im flüssigen mit dem Lösungsmittel verbinden. Wir haben unter den oben angeführten Beispielen kein einziges mit einer derartig abweichenden Lösungskurve begegnet. Bei der Besprechung der hydratbildenden Salze im dritten Heft werden wir dagegen mehrere Beispiele antreffen. Nach den jetzigen Erfahrungen tritt die abnorme Richtung der Kurve dann nur bei der Salzkurve, niemals bei der Eiskurve auf, was wohl mit dem Umstande zusammenhängt, dafs die Lösungen solcher Salze bei 0^0 und niedriger salzarm und wasserreich sind, so dafs eine Änderung im

Molekularzustande durch die Auflösung beim Salz mehr ins Gewicht fällt.

5. Löslichkeitsverhältnisse verschiedener Stoffe.

a) Allgemeines. Im vorigen haben wir die Schmelzkurven einer und derselben Komponente mit verschiedenen Zusätzen, oder mit anderen Worten die Löslichkeitskurven eines Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln, ihre Übereinstimmung mit der idealen Schmelz- oder Lösungskurve und die Abweichungen von derselben diskutiert. Als Gegenstück dazu wollen wir jetzt die Löslichkeiten verschiedener Stoffe in denselben Lösungsmitteln betrachten.

Es versteht sich von selbst, daſs ein solcher Vergleich nur in beschränktem Maſse Bedeutung haben kann. Wir müssen uns natürlich auf die Betrachtung solcher Stoffe beschränken, die mit dem gewählten Lösungsmittel in allen Verhältnissen flüssige Mischungen geben können und keine feste Verbindung damit eingehen; aber selbst dann bleiben noch vielerlei Kategorien übrig. Es hat keinen Sinn, Stoffe aus verschiedenen Kategorien miteinander zu vergleichen, von denen wir im Voraus wissen, daſs die Zustandsänderungen bei der Lösung sehr abweichend sind, wie z. B. bei Leitern und Nichtleitern.

Auch die Löslichkeitsverhältnisse der Salze unter sich, die bis jetzt am meisten betrachtet sind, bieten sehr wenig Aussicht zum Auffinden von allgemeinen Gesetzen. In früherer Zeit hat man für analoge Salze nahe verwandter Metalle einige qualitative und lediglich empirische Beziehungen gefunden [1]).

In der letzten Zeit haben Rossi [2]) und Rabe [3]) gemeint, ein mehr quantitatives Gesetz aufzufinden für die Löslichkeit analoger Salze solcher Metalle, die einander in ihrer chemischen Natur sehr nahe stehen oder auch der gleichen Gruppe des periodischen Systems angehören. Die Anzahl Molekeln der Salze, die sich in der gleichen Menge Wasser lösen, sollte nämlich in einfachem Verhältnisse zu einander stehen.

---

[1]) Siehe u. a. Kremers: Pogg. Annal. 92, 497; 94, 87, 255 u. ff. — [2]) Gazz. chim. 31, II, 502 (1901) und Centralbl. 1902, 1, 171. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 31, 154 (1902).

Die mitgeteilten Werte (speciell diejenigen von Rossi) beziehen sich teilweise auf Salze mit verschiedenem Gehalt an Hydratwasser; die Einfachheit der Verhältnisse läfst sehr viel zu wünschen übrig, und da sie sich mit der Temperatur ändern (was doch wohl graduell sein mufs, so lange die feste Phase sich nicht ändert), ist es sofort klar, dafs die Einfachheit total illusorisch ist. Wir können somit diese Versuche bei Seite lassen.

Ein Versuch, Löslichkeitsverhältnisse von Elektrolyten auf rationelle Weise zu begründen, stammt von Bodländer[1]). Derselbe hat die Löslichkeiten von Jodiden, Bromiden, Chloriden, Fluoriden, Hydroxyden, Sulfiden und Sulfaten einer grofsen Reihe von Metallen bei 20° aus den Bildungswärmen der festen Salze und den Zersetzungsspannungen ihrer Ionen zu berechnen gesucht und wenigstens der Gröfsenordnung nach eine befriedigende Übereinstimmung mit den thatsächlich beobachteten Löslichkeiten bekommen, wenn er sich auf Salze beschränkte, die stark dissociiert und wenig löslich sind. Sobald beide Bedingungen nicht erfüllt sind, ist es zur Zeit meistens unmöglich, die Ionenkonzentration in der gesättigten Lösung festzustellen und die Berechnung versagt.

Eine weitere Ausdehnung dieser Gesichtspunkte haben Abegg und Bodländer[2]) in einer späteren Abhandlung gegeben, worin sie die Ionenbildungstendenz oder Elektroaffinität als neues Prinzip zur Systematik der anorganischen Verbindungen in den Vordergrund gestellt haben und damit auch Betrachtungen über die Löslichkeit von Salzen mit Kationen und Anionen der meist verschiedenen Natur und Komplexität verknüpft haben.

Dafs dieser Versuch zur Auffindung von allgemeinen Regeln oder wenigstens Gesichtspunkten für das enorme Heer der Elektrolyte, wie anregend und fruchtbar in vielen Hinsichten er auch ist, zur Kritik Veranlassung giebt, ist nicht zu verwundern.

Ostwald[3]), Locke[4]) und Noyes[5]) haben mehrere Ein-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 55 (1898). — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 453 (1899). — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 32, 182 (1900). — [4]) Amer. Chem. Journ. 27, 105 (1902) oder Zeitschr. f. phys. Chem. 41, 377 (1902). — [5]) Ibid. 42, 507 (1903).

wände erhoben, die nur teilweise von ihnen [1]) widerlegt sind. Die Kompliziertheit des Problems der Lösungserscheinungen bei so vielen verchiedenen Elektrolyten ist zu grofs, um zu hoffen, es mit einem Blick zu umfassen.

Mir scheint speciell bedenklich, dafs Schmelzpunkt und Schmelzwärme hierbei gänzlich aufser Betracht geblieben sind, welche bei den idealen Lösungen die Faktoren sind, welche die Lösungskurven ganz beherrschen.

Während also die Zeit noch nicht gekommen ist, um für die verwickelten Verhältnisse der Lösungen von Elektrolyten strenge Gesetze ableiten zu können, ist dies für die Löslichkeit solcher Stoffe, die ideale Lösungen geben, wohl möglich. Wir wenden uns daher zu der Betrachtung derselben.

b) Ableitung des Löslichkeitsverhältnisses bei konstanter Temperatur. Betrachten wir die idealen Lösungskurven zweier beliebiger Stoffe 1 und 2, wobei 1 der Stoff sei mit dem niedrigeren Schmelzpunkt T_1 und 2 der Stoff mit dem höheren Schmelzpunkt T_2, und seien die Schmelzwärmen Q_1 und Q_2, so haben wir folgende Gleichungen für die beiden Kurven:

$$l x_1 = \frac{Q_1}{2\,T_1}\left(1 - \frac{T_1}{T}\right) \quad \text{und} \quad l x_2 = \frac{Q_2}{2\,T_2}\left(1 - \frac{T_2}{T}\right) \ldots \quad (11)$$

Daraus folgt für gleiche Werte der laufenden Temperatur T:

$$l\frac{x_1}{x_2} = -\frac{Q_1 - Q_2}{2\,T} + \left(\frac{Q_1}{2\,T_1} - \frac{Q_2}{2\,T_2}\right)$$

oder, wenn man die Differenz der Schmelzwärmen $Q_1 - Q_2 = q$, $\frac{Q_1}{T_1} = \varphi_1$ und $\frac{Q_2}{T_2} = \varphi_2$ setzt:

$$l\frac{x_1}{x_2} = -\frac{q}{2\,T} + \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2) \ldots \quad (12)$$

Diese Gleichung lehrt, dafs das Verhältnis der Löslichkeiten zweier Stoffe, die jede für sich eine ideale Kurve geben, bei gegebener Temperatur vollkommen bestimmt, und weil die idealen Kurven unabhängig sind von der Natur des Lösungsmittels, auch für alle Lösungsmittel dasselbe ist.

[1]) Amer. Chem. Journ. 28, 220 (1902).

Die Gröfse dieses Verhältnisses und seine Änderung mit der Temperatur hängt nur von den Werten der Schmelzwärme und Schmelztemperatur der beiden Stoffe ab.

c) Möglicher Schnittpunkt der Kurven. Die Abhängigkeit des Verhältnisses x_1/x_2 von der Temperatur läfst sich am besten übersehen, wenn wir zuerst die Frage beantworten, unter welchen Bedingungen die beiden Kurven sich schneiden. Aus der Gleichung für die idealen Kurven (S. 277), leiten wir sofort ab, dafs die Kurven einander nicht schneiden, wenn $\varphi_1 = \varphi_2$, weil in diesem Falle die Temperaturen, bei welchen ihre x-Werte gleich sind, sich verhalten wie T_1/T_2. Da nun $T_1 < T_2$, liegt die ganze Kurve 1 niedriger wie 2. Die Kurven 1 für kleinere φ-Werte liegen noch niedriger, deshalb ist für die Existenz eines Schnittpunktes jedenfalls nötig, dafs $\varphi_1 > \varphi_2$. Die Temperatur (T_s) dieses Punktes läfst sich nun aus den beiden Gleichungen (11) ableiten, wenn wir $x_1 = x_2$ setzen. Es folgt dann

$$\frac{Q_1}{2\,T_1}\left(1 - \frac{T_1}{T_s}\right) = \frac{Q_2}{2\,T_2}\left(1 - \frac{T_2}{T_s}\right)$$

und daraus [1]):

$$T_s = \frac{Q_1 - Q_2}{\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}} = \frac{Q_1 - Q_2}{\varphi_1 - \varphi_2} = \frac{q}{\varphi_1 - \varphi_2} \quad \cdot \cdot \quad (13)$$

Der Schnittpunkt zweier idealer Kurven liegt also bei $T_s = 0$, wenn $q = 0$ oder $Q_1 = Q_2$, also wenn die Schmelzwärmen beider Stoffe gleich sind. Weil $Q = \varphi\, T$, so ist für $Q_1 = Q_2$ auch

$$\varphi_1\, T_1 = \varphi_2\, T_2$$

oder

$$\frac{\varphi_1}{\varphi_2} = \frac{T_2}{T_1}.$$

Die Bedingung, dafs der Schnittpunkt bei $T = 0$ liegt, kann also auch so ausgedrückt werden, dafs dann das Verhältnis der φ-Werte das Umgekehrte ist von demjenigen der Schmelztemperaturen. In Fig. 103 (S. 275), wo $T_2 = 2\,T_1$ genommen ist, ist dies erfüllt, wenn $\varphi_1 = 2\,\varphi_2$ ist. Die Kurve $\varphi_1 = 2$ wird also bei

[1]) Die Gleichung (13) ist auch aus (12) abzuleiten, indem man $x_1 = x_2$ setzt.

$T = 0$ geschnitten durch eine Kurve $\varphi_2 = 1$, die Kurve $\varphi_1 = 4$ durch die Kurve $\varphi_2 = 2$ u. s. w.

Läfst man, bei gleichbleibendem Wert von T_1, φ_1 (also auch Q_1) wachsen, so steigt die Temperatur, bei welcher der Schnittpunkt mit der betrachteten Kurve 2 auftritt. Man kann das aus Gleichung (13) ableiten, oder sieht es in der Fig. 103 an den Schnittpunkten der Kurve 2 für $\varphi = 0{,}5$ mit den Kurven 1 für $\varphi = 2$ bis 6. Aus der Gleichung berechnet man:

φ_1	φ_2	T des Schnittpunktes
1	0,5	0°
2	0,5	400
4	0,5	514
6	0,5	545

Läfst man T_1 sich T_2 nähern, wählt man also zum Vergleich Stoffe mit geringer Differenz der Schmelztemperaturen, so nähert sich das Verhältnis $\frac{\varphi_1}{\varphi_2}$, wofür der Schnittpunkt bei $T = 0$ aufzutreten anfängt, dem Wert eins. Für gleiche φ-Werte liegt jetzt der Schnittpunkt mit derselben zweiten Kurve stets höher als bei niedriger Lage von T_1. Man sieht das am einfachsten in der Fig. 103, wenn man darin noch ein drittes Kurvenbüschel für eine zwischen T_1 und T_2 liegende Schmelztemperatur anbringt.

Wir kommen also zu folgendem Schlufs: Die idealen Lösungskurven zweier Stoffe 1 und 2 schneiden sich nicht, wenn die Schmelzwärme des niedrigst schmelzenden Stoffes 1 kleiner ist als diejenige des Stoffes 2, oder wenn das Verhältnis der φ-Werte $\frac{\varphi_1}{\varphi_2}$ kleiner ist als das umgekehrte Verhältnis der Schmelztemperaturen $\frac{T_2}{T_1}$. Der Schnittpunkt liegt um so höher und bei desto gröfseren Konzentrationen, je gröfser das Verhältnis $\frac{\varphi_1}{\varphi_2}$ und je höher die Schmelztemperatur T_1.

d) Änderung des Löslichkeitsverhältnisses mit der Temperatur. Kehren wir zur Gleichung (12) zurück. Wenn kein Schnittpunkt der beiden Kurven besteht, hat q einen negativen Wert, der Term $-\frac{q}{2T}$ ist dann positiv, bei $T = 0$ gleich ∞ und nimmt für steigende Temperaturen stetig ab. Deshalb nimmt, da $\frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2)$ eine Konstante ist, das Verhältnis $\frac{x_1}{x_2}$ auch von ∞ bei $T = 0$ mit steigender Temperatur stetig ab, bis zu einem Grenzwert, der bei $T = T_1$ erhalten wird, wo die Kurve 1 aufhört.

Dieser Grenzwert ist aus (12) durch Substitution von T_1 für T, aber noch einfacher auf folgendem Wege abzuleiten.

Für $T = T_1$ ist $x = 1$ und x_2 kann sofort aus Gleichung (11) durch dieselbe Substitution gefunden werden:

$$l x_2 = \frac{Q_2}{2T_2}\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right).$$

Daher

$$l\frac{x_1}{x_2} = l\frac{1}{x_2} = -l x_2 = \frac{Q_2}{2T_2}\left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right) \text{ oder } \frac{1}{2}\varphi_2\left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right). \quad (14)$$

Wenn der Schnittpunkt der Kurven eben bei $T = 0$ liegt, ist $q = 0$, deshalb das Löslichkeitsverhältnis unabhängig von der Temperatur und $l\frac{x_1}{x_2}$ stets gleich $\frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2)$[1]. So für folgende Kurvenpaare aus Fig. 103:

φ_1	φ_2	$l\frac{x_1}{x_2}$	$\frac{x_1}{x_2}$
6	3	1,5	4,471
4	2	1,0	2,714
2	1	0,5	1,647

Wenn der Schnittpunkt oberhalb $T = 0$ liegt, so ist q positiv,

[1]) Dies stimmt mit (14), denn beim Schnittpunkt $T_3 = 0$ ist $\frac{T_2}{T_1} = \frac{\varphi_1}{\varphi_2}$, also $\frac{1}{2}\varphi_2\left(\frac{T_2}{T} - 1\right) = \frac{1}{2}\varphi_2\left(\frac{\varphi_1}{\varphi_2} - 1\right) = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2)$.

deshalb bleibt $-\frac{q}{2T}$ negativ und $l\frac{x_1}{x_2}$ fängt bei $T = 0$ mit $-\infty$ an, also $\frac{x_1}{x_2}$ mit dem Wert Null. Mit steigender Temperatur wird $-\frac{q}{2T}$ stets kleiner, $l\frac{x_1}{x_2}$ wächst bis 0 und $\frac{x_1}{x_2}$ bis 1, wenn

$$\frac{q}{2T} = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2).$$

Dies ist nach (12) beim Schnittpunkt der Fall. Von hier aus wird $l\frac{x_1}{x_2}$ positiv, und $\frac{x_1}{x_2}$ wächst bis T_1, wo das Verhältnis seinen Maximalwert erreicht. Wir können also zusammenfassen zu folgender Regel:

Wenn die idealen Lösungskurven zweier Stoffe sich nicht schneiden, nimmt das Löslichkeitsverhältnis $\frac{x_1}{x_2}$ bei steigender Temperatur von $T=0$ bis zum niedrigsten Schmelzpunkt T_1, von ∞ bis zu einem Grenzwert ab; wenn der Schnittpunkt bei $T = 0$ liegt, ist das Verhältnis bei allen Temperaturen dasselbe; wenn er höher liegt, nimmt das Verhältnis von $T = 0$ bis zum Schnittpunkt T_s von 0 bis 1 und von T_s bis T_1 von 1 bis zum Grenzwert zu.

Für die Kurven, die sich schneiden, wäre das Resultat noch etwas übersichtlicher, wenn man in Gleichung (12) die Temperatur des Schnittpunktes einführt, indem man mittels Gleichung (13): $\frac{q}{T_s}$ für $\varphi_1 - \varphi_2$ substituiert. Man bekommt dann:

$$l\frac{x_1}{x_2} = -\frac{q}{2T} + \frac{q}{2T_s}$$

oder

$$l\frac{x_1}{x_2} = \frac{q}{2T_s}\left(1 - \frac{T_s}{T}\right) \quad \cdots\cdots \quad (15)$$

In dieser Gleichung für das Löslichkeitsverhältnis spielen also q und T_s dieselbe Rolle wie Schmelzwärme und Schmelztemperatur in den Gleichungen jeder Löslichkeitskurve für sich.

e) Vergleich mit den Versuchsergebnissen. Die einzige umfangreiche Untersuchung über die Löslichkeitsverhältnisse indifferenter Stoffe, bei denen also einfachere Verhältnisse erwartet werden konnten, ist diejenige von Carnelley und Thomson [1]). Sie stellten aus der Literatur und eigenen Versuchen die Angaben über Löslichkeit isomerer organischer Verbindungen in allerlei Lösungsmitteln, meist bei gewöhnlicher Temperatur, zusammen und kamen dadurch zu folgenden Regeln [2]):

1. Für eine Gruppe isomerer organischer Stoffe ist die Reihe der Löslichkeit dieselbe wie die Reihe der Schmelzpunkte, d. h. der leichtest schmelzbare ist auch am löslichsten.
2. Für eine Gruppe isomerer organischer Stoffe ist die Reihe der Löslichkeiten dieselbe, unabhängig von der Natur des Lösungsmittels.
3. Das Verhältnis der Löslichkeiten zweier Isomeren ist nahezu unabhängig von der Natur des Lösungsmittels.

Sie fanden Regel 1 in 1755 von 1778 Fällen bewährt, Regel 2 in 666 Fällen ohne Ausnahme, während sie Regel 3 nur auf ihre eigenen Untersuchungen über die Löslichkeit von m- und p-Nitroanilin stützten. Sie fanden das Verhältnis $\frac{\text{Meta}}{\text{Para}}$ in 13 Lösungsmitteln wechselnd zwischen 1,15 und 1,48, während das Mittel 1,29 ist. Die Löslichkeiten selber wechseln in den verschiedenen Lösungsmitteln dagegen im Verhältnis 1 : 100.

Lobry de Bruyn [3]) fand die beiden ersten Regeln bei einer Untersuchung über die drei Dinitrobenzole bestätigt, deren Schmelzpunkte folgende sind:

Meta 90° Ortho 116° Para 172°.

In 10 verschiedenen Lösungsmitteln war die Ordnung der Löslichkeit dieselbe, also $m > o > p$. Regel 3 von Carnelley

[1]) Journ. Chem. Soc. 53, 782 (1888). — [2]) Carnelley bemerkt noch, dafs für Gruppen isomerer Säuren, die der Regel 1 entsprechen, auch ihre Salze sich in dieselbe Reihe ordnen. Er fand in 143 Fällen nur fünf Ausnahmen. Eben weil es Salze sind, deren Schmelzpunkte überdies unbekannt sind, kann dies ohne Zweifel nicht als eine Gesetzmäfsigkeit betrachtet werden. — [3]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 13, 116 (1894).

bestätigt sich dabei aber nicht. Das Verhältnis m/o wechselt zwischen 1,2 in Chloroform und 8,5 in Toluol; Mittel 4,24. Auch waren die Löslichkeiten selber wieder sehr verschieden.

Walker und Wood[1]) untersuchten die drei Oxybenzoesäuren:

Ortho 156° Meta 200° Para 210°

und fanden übereinstimmend mit Regel 1 und 2 in Aceton, Äther und Benzol die Löslichkeit:

$$o > m > p.$$

Dagegen in Wasser

$$m > p > o.$$

Regel 3 fand sich hier wieder nicht bestätigt, denn es war z. B. bei 25° das Verhältnis o/m:

H_2O	Aceton	Äther	Benzol
0,197	1,20	2,40	80,2

Holleman[2]) untersuchte die drei Nitrobenzoesäuren:

Meta 141° Ortho 148° Para 241°

und fand die Löslichkeitsordnung $m > o > p$ bei Alkohol und Chloroform, beim Wasser dagegen $o > m > p$. Auch stimmten die Verhältnisse bei den ersten Lösungsmitteln quantitativ gar nicht.

Später[3]) untersuchte er noch die Löslichkeit von fünf Dinitroanisolen in Methylalkohol, Äthylalkohol und CS_2 und fand eine gänzlich regellose Reihenfolge der Löslichkeiten.

Aus dieser Übersicht sieht man, daſs jedenfalls bei sehr vielen Isomeren die erste Regel von Carnelley sich bestätigt gefunden hat. Es darf daraus aber nicht geschlossen werden, daſs alle diese Stoffe ideale Lösungen geben und den Bedingungen gehorchen, welche wir oben für solche Stoffe abgeleitet haben, bei denen die Regel 1 zutreffe. Dieselbe erheischt nämlich, daſs die Löslichkeitskurven einander nicht schneiden, denn nur dann liegt

[1]) Journ. Chem. Soc. 73, 618 (1898). — [2]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 17, 247 (1898). — [3]) Ibid. 22, 272 (1903).

die Kurve des Stoffes mit dem tiefsten Schmelzpunkt gänzlich unterhalb der anderen und es hat daher der Stoff mit dem tiefsten Schmelzpunkt die gröfste Löslichkeit.

Da die meisten Löslichkeitsbestimmungen bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt sind, sollte also ein Schnittpunkt entweder nicht bestehen, oder doch niedriger gelegen sein wie diese Temperatur. Es müfste dazu bei idealen Kurven Q_1 $\left(\text{oder } \frac{\varphi_1}{\varphi_2}\right)$ kleiner, gleich oder jedenfalls nicht viel gröfser sein als Q_2 $\left(\text{oder } \frac{T_2}{T_1}\right)$. Nun finde ich aber in der kurzen Liste, die Carnelley anführt, keine Isomeren, deren Schmelzwärmen bekannt sind. Der einzige Fall, den ich in der Literatur erwähnt finde, betrifft die Schmelzwärmen der isomeren Chlorxylole[1]). Hier hat wirklich der Stoff mit dem tiefsten Schmelzpunkt auch die kleinste Schmelzwärme. Ob dies auch bei Strukturisomeren der Fall sein wird, ist vielleicht weniger sicher. Wohl haben wir oben (S. 279) bemerkt, dafs es scheint, als ob die φ-Werte sehr vieler organischer Verbindungen sich zwischen 10 und 15 bewegen, aber der Spielraum für den Unterschied beider Werte, damit die Kurven sich unterhalb der gewöhnlichen Temperatur schneiden, ist auch nicht grofs, da $\frac{\varphi_1}{\varphi_2}$ jedenfalls nicht viel gröfser als $\frac{T_2}{T_1}$ sein soll, und dieses Verhältnis bei Isomeren meistens wohl nicht gröfser als 1.3 ist[2]). Bedenkt man dabei noch, dafs ganz sicher sehr viele Isomere keine idealen Lösungskurven geben, so wäre noch mehr Ursache, dafs bei einer bereits so niedrigen Temperatur, wie die gewöhnliche es ist, die Kurven sich durchkreuzt hätten und also die Regel 1 nicht mehr erfüllt wäre.

---

[1]) Landolt und Börnstein, S. 346, nach Colson: Compt. rend. **104**. 428 (1887). Er fand z. B. Bichlorid 100° — 32,7 Cal., 55° — 29 Cal., 34° — 26,7 Cal. — [2]) Für die meisten Isomeren ist der Unterschied der Schmelzpunkte nicht gröfser als 100°. Wählt man für diese Temperaturen 50 und 150°, so ist $\frac{T_2}{T_1} = \frac{423}{323} = 1{,}31$. Der Quotient ändert sich nur wenig bei einer anderen Wahl.

Es will mir also scheinen, als ob genauere Kontrollierung der vielfach unsicheren Literaturangaben über Löslichkeiten und Ausdehnung der Versuche immer mehr ans Licht bringen wird, daſs die Regel 1 auch nicht angenähert allgemeine Gültigkeit hat.

Die groſsen Unterschiede in den Löslichkeiten der angeführten Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln sind ein Beweis, daſs auch Isomere vielfach starke Abweichung von idealen Lösungskurven aufweisen. Daher ist es begreiflich, daſs die Anzahl Ausnahmen von Regel 2 sehr groſs ist, und daſs die quantitative Regel 3 nicht zutreffen kann, ist sofort deutlich. Sie wurde denn auch bereits durch die späteren Versuche widerlegt.

Was endlich die Änderung der Löslichkeitsverhältnisse mit der Temperatur betrifft, so haben hierfür nur Walker, Wood und Holleman einzelne Daten geliefert, welche darum unbesprochen bleiben können. Es liegt also in der weiteren Ausarbeitung genauer Löslichkeitsbestimmungen isomerer Körper mit gleichzeitiger Bestimmung von Schmelz- und Lösungswärmen ein weites Feld für sehr lohnende Untersuchungen vor.

Neben den isomeren Verbindungen sind auch die Glieder homologer Reihen gewählt worden, um Löslichkeitsbeziehungen aufzufinden. Speciell Henry[1]) hat sich damit bemüht. Im allgemeinen scheinen die Glieder solcher Reihen dieselbe Ordnung der Löslichkeiten zu zeigen wie diejenige ihrer Schmelzpunkte, so daſs hier Regel 1 von Carnelley erfüllt wäre. Dies wurde auch an der Oxalsäurereihe bestätigt, wo die paaren und unpaaren Glieder abwechselnd höher und niedriger schmelzen. In dieser Richtung wären fortgesetzt Untersuchungen auch über die Schmelzwärmen erwünscht, um zu sehen, ob diese Regel ausgedehntere Gültigkeit hat.

f) Verhältnis der Sättigungstemperaturen bei gleicher Konzentration. Statt des Konzentrationsverhältnisses bei konstanter Temperatur können wir auch das Umgekehrte betrachten. Früher (S. 277) wurde bereits abgeleitet, daſs eine sehr einfache Beziehung für die Sättigungstemperaturen

[1]) U. a. Compt. rend. 99, 1157 (1884).

zweier Stoffe bei gleicher Konzentration besteht, wenn beide ideale Lösungskurven geben und wenn ihre φ-Werte gleich sind.

Schreiben wir die Gleichungen in der Form wie (11) (S. 316) und deuten wir die (absoluten) Temperaturen, wofür die gleiche Sättigungskonzentration gilt, durch T' und T'' an, so folgt aus

$$lx_1 = \frac{1}{2}\varphi_1\left(1 - \frac{T_1}{T'}\right) \text{ und } lx_2 = \frac{1}{2}\varphi_2\left(1 - \frac{T_2}{T''}\right)$$

daſs für $\varphi_1 = \varphi_2$, $x_1 = x_2$ ist, wenn

$$\frac{T_1}{T'} = \frac{T_2}{T''} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (16)$$

also wenn die Sättigungstemperaturen den gleichen Bruchteil der Schmelztemperaturen darstellen. In dieser Form benutzten wir die Gesetzmäſsigkeit, um die groſse Übereinstimmung der idealen Kurven für alle Stoffe, die gleiche φ-Werte haben, zu zeigen, u. a. für die Lage ihrer eventuellen Inflexionspunkte.

Statt (16) kann man auch schreiben:

$$\frac{T'}{T''} = \frac{T_1}{T_2} = K \quad \ldots\ldots\ldots \quad (17)$$

Das Verhältnis der (absoluten) Temperaturen, bei denen zwei Stoffe gleiche Löslichkeit zeigen, ist für alle Konzentrationen konstant und dem Verhältnis der (absoluten) Schmelztemperaturen gleich. Dieser Satz ist unabhängig von der Natur des Lösungsmittels.

Dieser Satz erinnert an das Gesetz von van der Waals für den Dampfdruck normaler Flüssigkeiten, nach welchem das Verhältnis der Temperaturen, die gleichen Dampfdrucken entsprechen, dem Verhältnis der kritischen Temperaturen gleich ist.

Ebenso wie dieses Gesetz nur für normale Flüssigkeiten gilt, so gilt der Löslichkeitssatz nur für ideale Lösungen, aber auſserdem mit der Beschränkung, daſs die φ-Werte der beiden Stoffe gleich sein müssen. Sind diese nicht gleich, so ist keine einfache Beziehung für das Verhältnis der Temperaturen gleicher Konzentration aus den Gleichungen der beiden Kurven abzuleiten, also jedenfalls nicht für Stoffe, deren Löslichkeitskurven sich schneiden, denn hierfür muſs $\varphi_1 > \varphi_2$ sein.

Es steht also jedenfalls ein viel weiteres Feld für die Anwendung der Gleichung (12) des Konzentrationsverhältnisses als für die Anwendung der Gleichung (17) für das Verhältnis der Temperaturen gleicher Konzentration offen. Ein Analogon zur Gleichung (17) ist der besondere Fall der Gleichung (12) (S. 319), dafs $\frac{x_1}{x_2}$ von der Temperatur unabhängig ist, was nur für solche Stoffe gilt, deren Schmelzwärmen gleich sind. Dies sind die beiden einfachsten Beziehungen, die sich für ideale Kurven auffinden lassen.

Hätte man zwei Stoffe, 1 und 2, für welche die Gleichung (17) gültig wäre, so würde man die Löslichkeitskurve des einen aus der Kurve des anderen berechnen können, wenn man von ersterer nur einen Punkt bestimmte, um das Verhältnis $\frac{T'}{T''}$ abzuleiten [1]). Auf diese Weise wäre die ideale Löslichkeitskurve eines Stoffes auch ohne Kenntnis seines Schmelzpunktes und seiner Schmelzwärme, die bei so vielen Stoffen unbekannt sind, abzuleiten.

In der letzten Zeit hat Findlay [2]) die ersten Berechnungen in dieser Richtung ausgeführt. Er geht dabei aber nicht von der Betrachtung der idealen Kurve aus, sondern von einer empirischen Beziehung, welche Ramsay und Young [3]) für das Verhältnis der Temperaturen gegeben haben, bei denen zwei Stoffe, die nicht streng dem Gesetz von van der Waals folgen, den gleichen Dampfdruck haben. Sie lautet:

$$\frac{T'}{T''} = a + bT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Das Verhältnis $\frac{T'}{T''}$ ist daher nicht konstant, sondern die Veränderlichkeit desselben als eine lineare Funktion der Temperatur angenommen.

Findlay meinte nun, das eine analoge Regel für das Verhältnis der Sättigungstemperaturen bei gleicher Konzentration

[1]) Natürlich könnte es sofort aus den beiden Schmelztemperaturen gefunden werden, wenn diese bekannt wären. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 41, 28 und 42, 110 (1902). — [3]) Phil. Mag. 21, 33 (1886).

zweier Stoffe gelten könnte. Zur Berechnung der Löslichkeitskurve eines Stoffes aus der Kurve eines zweiten mufs man dann vom ersten zwei Löslichkeiten bestimmen, um damit zwei Verhältnisse $\frac{T'}{T''}$ abzuleiten und daraus die Anderung desselben mit der Temperatur. Er giebt eine solche Berechnung für drei Salzpaare und für die m- und p-Oxybenzoesäure von Walker und Wood (alles in wässeriger Lösung). Merkwürdigerweise findet er eine sehr gute Übereinstimmung mit obiger Formel, wie aus folgender Tabelle zu sehen ist:

m- und p-Oxybenzoesäure.

x_m [1]) beobachtet	x_p berechnet	T_m beobachtet	T_p berechnet	T_p beobachtet	$\frac{T_m}{T_p}$
0,088	0,0868	286,8	300,7	300,0	0,9537
0,108	—	291,5 *	—	304,1 *	0,9586
0,124	0,124	295,1	306,6	306,6	0,9623
0,148	0,1528	299,5	309,7	309,2	0,9669
0,190	—	305,0 *	—	313,6 *	0,9726
0,210	0,202	307,0	315,0	316,0	0,9746
0,240	0,216	309,8	316,9	318,9	0,9775

Die Kurve der m-Säure wurde als Grundlage gebraucht, die mit Sternchen versehenen Daten wurden zur Berechnung zwe er Werte für $\frac{T_m}{T_p}$ benutzt und damit wurde die p-Kurve berechnet. Man sieht, dafs die berechneten T_p-Werte viel besser stimmen als die berechneten x_p-Werte, die mit x_m gleich sein sollten. Dafs wir hier nur eine empirische Beziehung haben, erhellt sofort, wenn wir aus dem Temperaturverhältnis für $T_m = 291{,}5$ und $T_m = 305{,}0$ das Verhältnis für die Schmelztemperatur $T_m = 473^0$ berechnen. Wir würden dann finden $\frac{T_m}{T_p} = 1{,}1517$, während die Schmelztemperatur der p-Säure 483^0 ist und daher für $x_m = 1$ $\frac{T_m}{T_p} = \frac{473}{483} = 0{,}9791$ sein sollte.

[1]) Die Konzentration ist hier in Molekeln auf 100 Mol. Wasser angegeben.

Die gebrauchte empirische Beziehung gilt also selbst für so nahe verwandte Stoffe, wie die beiden Oxybenzoesäuren, nur für ein beschränktes Temperaturintervall [1]), was also ein Beweis ist, dafs diese entweder keine idealen Kurven geben oder ungleiche φ-Werte haben.

Findlay kommt in seiner zweiten Abhandlung auch einen Schritt zurück von dem allgemeinen Gesetz, das er zu finden gemeint hatte und beschränkt seine Regel auf Stoffe mit ähnlichen Kurven.

Dafs auch dies noch zu weit geht, haben wir soeben gezeigt. Weil aber eine Berechnung von unbekannten Löslichkeiten mit Hilfe der Formel (12) wohl meistens wegen der darin vorkommenden unbekannten Gröfsen unausführbar ist, so kann vielleicht die Formel (17) unter Umständen zur Orientierung über unbekannte Löslichkeiten Anwendung finden.

§ 5. Phasenkomplexe mit einer oder zwei festen Phasen bei wechselnden Drucken.

I. Die Reihenfolge der t, x-Schnitte der Raumfigur.

1. Einleitung.

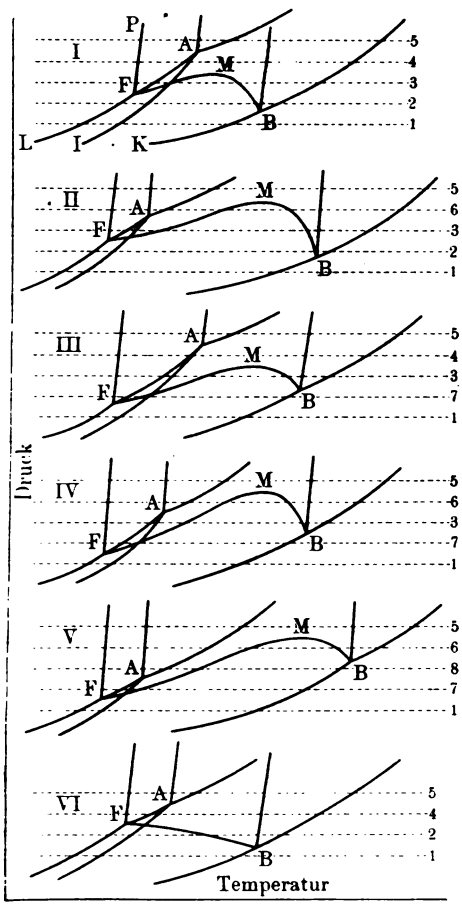
In § 4 wurden von den Gleichgewichten, an denen die Komponenten als feste Phasen beteiligt sind, diejenigen besprochen, worin neben denselben nur eine flüssige Phase auftritt. Wie im Anfang dieser Besprechung bereits hervorgehoben wurde (S. 156), konnte überdies die grofse Mehrzahl der Erstarrungs- und Schmelzerscheinungen binärer Gemische beim konstanten Drucke einer Atmosphäre studiert werden, weil die meisten Stoffe beim Schmelzpunkte sehr wenig flüchtig sind. Ein t, x-Schnitt durch die Raumfigur für $p = 1$ Atm. hat dann eine Lage wie durch die Linie 3 in der p, t-Projektion, Fig. 64 (S. 130), angegeben wird, und dieser Schnitt selber die Gestalt wie Fig. 76 (S. 157), d. h. es findet mit den festen Gemischen bei Temperaturerhöhung

[1]) Dies steckt bereits in der Formel (18) selbst. Denn wenn man die Änderung des Temperaturverhältnisses als eine lineare Funktion von T' betrachtet, so ist sie keine lineare Funktion von T'' und umgekehrt.

zuerst teilweise und totale Schmelzung und nachher Verdampfung statt.

Bei noch höheren Drucken würde die Reihenfolge der Erscheinungen beim Erhitzen dieselbe bleiben, es sei denn, dafs man die Drucke höher wählte als die Lage der kritischen Kurve CD (Fig. 64), wodurch die festen Gemische wohl in einen fluiden Zustand übergehen würden, aber in einen solchen, welcher keine weitere diskontinuierliche Änderung erfahren könnte.

Fig. 108.



Bei niedrigeren Drukken dagegen würden Verdampfungs- und Schmelzungserscheinungen zusammentreten, weil dann der Schnitt für konstanten Druck die Dreiphasenflächen durchschneidet (Linie 2, Fig. 64). Bei noch niedrigeren Drucken (Linie 1) tritt nur Verdampfung ein.

Die Druckwerte, bei denen diese Erscheinungen aufeinander folgen, werden sich von System zu System ändern und damit ihre Bedeutung. Je flüchtiger die Komponenten, je mehr treten die Verdampfungserscheinungen auch bei Atmosphärendruck statt der Schmelzung in den Vordergrund.

Wiewohl nun erstere bis jetzt an binären Gemischen wenig

studiert sind, giebt es doch unter den t, x-Schnitten einige, welche eine Erklärung geben können für sehr merkwürdige Erscheinungen, welche in der letzten Zeit die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt haben. Deshalb werde ich die ganze Reihe der charakteristischen t, x-Schnitte zuerst für Drucke, welche niedriger sind als die kritischen, angeben.

2. Hauptbedingungen für die Lagen der Schnitte.

Die Gebiete der Raumfigur, welche durch eine Reihe x-Schnitte für steigende Druckwerte durchschnitten werden, lassen sich am leichtesten an einer p, t-Projektion derselben, wie Fig. 64, überblicken. Fig. 108 (a. v. S.) giebt eine Reihe von sechs solcher Darstellungen. Es ist nämlich für die Gestalt der Schnitte von der gröfsten Bedeutung, in welcher Reihe sich folgende Punkte ordnen:

A Tripelpunkt der Komponente A,
B Tripelpunkt der Komponente B,
F Quadrupelpunkt,
M Maximum der Tripelkurve für festes B, Lösung und Dampf.

Von diesen vier Punkten hat F immer eine niedrigere Temperatur wie A und B, B liegt meistens höher wie A, und dies werden wir im folgenden annehmen.

Was die Drucke betrifft, so liegt der Punkt F niedriger wie A, die Lage der Punkte B und M ist dagegen sehr variabel. Je höher der Schmelzpunkt von B, um so höher im allgemeinen der Maximumdruck; der Druck im Tripelpunkt B dagegen ändert sich mit der Natur von B. Wir bekommen daher in Fig. 108 folgende Haupttypen der relativen Lagen dieser Punkte:

I. B niedriger wie F, M niedriger wie A;
II. B niedriger wie F, M höher wie A;
III. B zwischen F und A, M niedriger wie A;
IV. B zwischen F und A, M höher wie A;
V. B höher wie A, M höher wie A;
VI. B niedriger wie F, kein Maximum.

3. Bedeutung des Maximums der Tripelkurve FMB.

Bevor wir die charakteristischen t, x-Schnitte der Typen I bis VI ableiten, ist es erwünscht, die Bedeutung des Maximums der Kurve FMB näher zu betrachten.

Es wurde (S. 109) bereits die Möglichkeit dieses Maximums hervorgehoben und die Existenz desselben in der konstruierten Raumfigur angenommen.

Im dritten Heft werden wir ausführlich die Gleichung dieser Kurve besprechen, doch ist hier auf einfache Weise die Bedeutung ihres Maximums zu entwickeln, wenn wir ein solches System der Komponenten A und B betrachten, worin die Flüchtigkeit von B gegenüber derjenigen von A gänzlich vernachlässigt werden kann, wie wenn B ein hochschmelzendes Salz und A Wasser ist. FMB ist dann die Druckkurve der gesättigten Salzlösungen. Nun wird sich aus thermodynamischen Gründen der Dampfdruck dieser Lösungen mit steigender Temperatur erhöhen, wenn die Verdampfung der gesättigten Lösung Wärme absorbiert und umgekehrt.

Bei der Verdampfung einer gesättigten Lösung werden dann $(1 - x)$ Mol. Wasserdampf gebildet, während sich x Mol. festes Salz ausscheiden. Ist nun bei niedriger Temperatur x klein, so wird die Verdampfungswärme gröfser sein wie die Krystallisationswärme, der Verdampfungsprozefs im ganzen also Wärme absorbieren und daher $\frac{dp}{dt}$ positiv sein: Kurventeil FM.

In der Nähe des Schmelzpunktes des Salzes dagegen ist x sehr grofs, $(1 - x)$ sehr klein, daher wird die Krystallisation mehr Wärme entwickeln als die Verdampfung des Wassers der Lösung absorbiert; der Prozefs der Verdampfung der gesättigten Lösung giebt im ganzen also Wärmeentbindung und dadurch ist $\frac{dp}{dt}$ negativ: Kurventeil MB. Für eine zwischenliegende Temperatur und Konzentration der gesättigten Lösung wird demnach die Verdampfungswärme Null und daselbst $\frac{dp}{dt} = 0$: Punkt M.

Vom Tripelpunkt B ausgehend, hat man also jedenfalls einen

mit sinkender Temperatur steigenden Kurventeil BM; ob das Maximum und der absteigende Kurventeil MF realisierbar sind, wird davon abhängen, ob sich die Kurve weit genug fortsetzen läfst, bevor sie der Kurve AF der gesättigten Lösungen von A begegnet.

Tritt die Begegnung noch vor M ein, so liegt B jedenfalls niedriger wie F und es resultiert also Typus VI der Fig. 108.

4. Die charakteristischen t, x-Schnitte.

Es ist nun leicht, in den Typen I bis VI der Fig. 108 durch eine Reihe Horizontallinien die charakteristischen t, x-Schnitte anzugeben, welche für jeden Typus möglich sind. Man hat dafür nur die Reihenfolge ihrer Höhen so zu wählen, dafs jedesmal eine andere Folge der durchschnittenen Gebiete entsteht. Wenn man die analogen Schnitte der verschiedenen Typen mit derselben Ziffer andeutet, so bekommen wir im ganzen acht verschiedene Schnitte, die über die Typen I bis VI folgendermafsen verteilt sind[1]):

Typus	Reihe der Schnitte
I	1 2 3 4 5
II	1 2 3 6 5
III	1 7 3 4 5
IV	1 7 3 6 5
V	1 7 8 6 5
VI	1 2 4 5

Die Raumfigur Taf. I stellt den Typus I dar. Man kann sich aber unschwer die Verschiebungen vorstellen, welche darin anzubringen sind, um dieselben mit den Typen II bis VI übereinstimmend zu machen und dann darin die Schnitte 1 bis 8 konstruiert denken. Man bekommt dafür dann die Figg. 109 bis 116.

Alle diese Figuren sind schematisch und geben nur teilweise die Verschiebung der Kurven, Linien und Punkte an, wenn man

[1]) Wenn die Temperatur von B höher liegt, wie diejenige von A, bleibt die allgemeine Gestalt der Reihe $(p, x)t$-Schnitte dagegen für alle Typen II bis VI dieselbe wie für Typus I, welcher in § 3 beschrieben wurde.

von kleineren zu gröfseren Drucken übergeht, um so mehr, weil sie zu verschiedenen Serien gehören. Man kann sich jedoch leicht durch Betrachtung der Fig. 108 über diese Verschiebungen in den Schnitten eines bestimmten Typus orientieren. Nur die Schnitte 1 und 5 haben alle Typen gemein. Letztere (Fig. 113) ist wesentlich dieselbe wie Fig. 76.

Fig. 109.

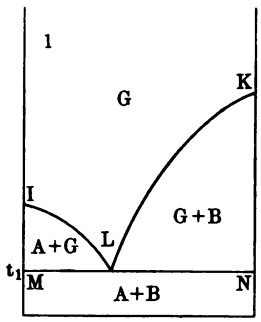


Fig. 110.

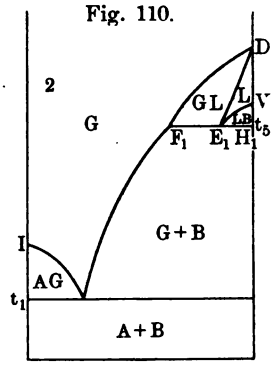


Fig. 111.

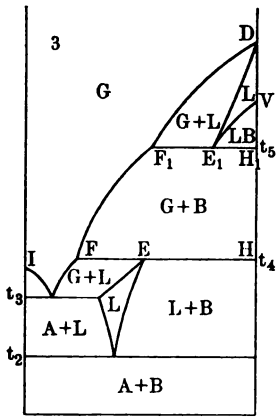
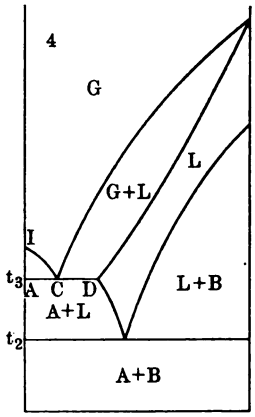


Fig. 112.



Die ausführliche Weise, die bei der Betrachtung des letzteren Schnittes (S. 157) angegeben ist, wie man beim Erhitzen oder Abkühlen einer Mischung bestimmter Konzentration die verschiedenen Gebiete durchwandert und welche quantitative Umwandlungen dabei zwischen den Phasen stattfinden, läfst es überflüssig erscheinen, jeden der neuen Schnitte ausführlich zu besprechen,

um so mehr als bis jetzt keiner derselben an einem System aus führlich studiert wurde. Wir wollen uns deshalb auf einige al gemeine Bemerkungen beschränken.

Fig. 113.

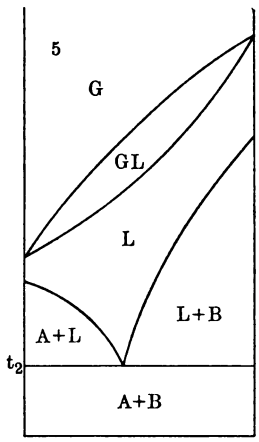


Fig. 114.

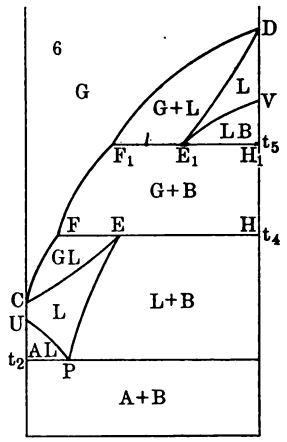


Fig. 115.

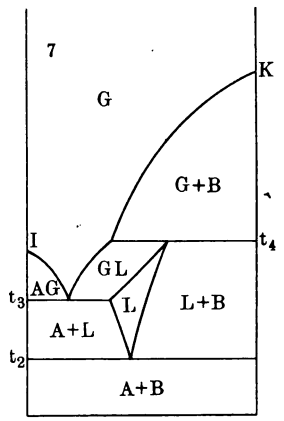
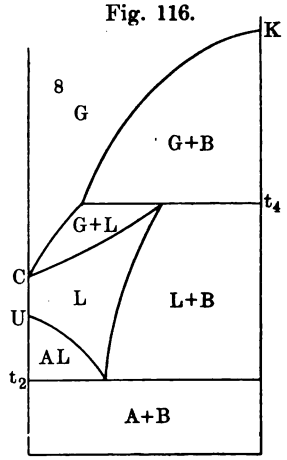


Fig. 116.



In allen Figuren sind die Gebiete der einzelnen Phasen un der binären Komplexe angedeutet, wobei A und B für die feste Komponenten, L für die flüssigen und G für die gasförmige Gemische stehen.

Die Komplexe dreier Phasen befinden sich auf einer horizon talen Linie, welche den Schnitt der t, x-Ebene für konstante

Druck mit einer der vier Cylinderflächen der Raumfigur darstellt (ganz analog wie bei der Betrachtung der p, x-Schnitte, S. 136 f.). Dergleichen Linien trennen jedenfalls ein Gebiet zweier Phasen von zwei solchen Gebieten.

In den Figg. 109 bis 116 sind die Dreiphasenlinien auf folgende Weise angegeben:

die Linie für AGB mit t_1,
„ „ „ ALB „ t_2,
„ „ „ AGL „ t_3,
„ „ „ GLB „ t_4 oder t_5.

Man sieht nun leicht aus der Lage der Gebiete zu beiden Seiten dieser Linien, dafs beim Überschreiten derselben folgende Umwandlungen stattfinden:

bei t_1	bei t_2	bei t_3	bei t_4	bei t_5
G	L	G	$G + B$	L
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$A + B$	$A + B$	$A + L$	L	$G + B$

Dieselben waren bereits früher (S. 144 und 145) aus der Betrachtung der Raumfigur abgeleitet.

Wenn wir daraus zuerst die Umwandlungen bei t_1 bis t_3 hervorheben, so geht man bei diesen Temperaturen bei Wärmezufuhr aus festen Komplexen zu teilweise gasförmigen oder flüssigen über, und bei fortgesetzter Temperaturerhöhung durchwandert man Gebiete, worin die Vergasung oder Verflüssigung fortschreitet. In dieser Hinsicht bleibt die Reihenfolge der Erscheinungen übereinstimmend mit derjenigen, welche auch bei den Phasen einer einzigen Komponente (Heft I, S. 107 und 108) besteht.

Von diesen drei Arten Umwandlungen gilt die bei t_2 stattfindende für die eutektische Temperatur und ist also für $p = 1$ Atm. bereits in § 4 ausführlich besprochen. Es bleibt also nur übrig, die Umwandlungen bei t_1 und t_3 zu betrachten.

Danach kommen die Umwandlungen bei t_4 und t_5 zur Sprache, welche sich darin von denjenigen bei t_1 und t_3 unterscheiden, dafs sich hier die Reihenfolge der Zustandsänderungen teilweise anomal zeigt.

II. Die Umwandlungen in den Komplexen festes A + festes B + Dampf und festes A + Lösung + Dampf.

1. Die Umwandlung bei t_1.

Diese Umwandlung findet sowohl im t, x-Schnitt 1 (Fig. 109) wie im Schnitt 2 (Fig. 110) statt. Der obere Teil letzterer Figur zeigt noch eine zweite Umwandlungslinie, die erst unter III zur Besprechung gelangt.

Der Schnitt 1 ist der einfachst mögliche für die totale Umwandlung der festen Komponenten in Dampf und tritt bei jedem binären System (Typen I bis VI) bei genügend niedrigen Drucken auf, ebenso wie die einfachste Schmelzfigur (Schnitt 5, Fig. 113) bei genügend hohen Drucken auftritt.

Der Druck mufs dazu niedriger sein wie der Druck des Quadrupelpunktes F. Bei solchem Druck sind dann I und K die Sublimationstemperaturen der reinen Komponenten. Unterhalb t_1 sind nur feste Gemische von A und B ohne Dampf[1]) existenzfähig. Bei t_1 tritt die Umwandlung

$$\text{fest } A + \text{fest } B \longrightarrow \text{Dampf } L$$

ein, wobei je nach dem Mischungsverhältnis entweder beide feste Körper oder einer von beiden sich total verflüchtigen.

Bleibt einer der festen Körper teilweise übrig, so verflüchtigt er sich weiter beim Durchschreiten des Gebietes MLI oder NLK und die totale Verflüchtigung hat stattgefunden bei der Temperatur, wo eine Vertikallinie für den x-Wert der Mischung die Kurve IL oder KL schneidet.

Umgekehrt sind diese Sublimationskurven die Temperaturen der anfangenden Ausscheidung von festem A oder B aus den Dampfgemischen bei Abkühlung. Es wird also die Temperatur der Krystallisation von A oder B aus Dampfgemischen auf ähnliche Weise durch Beimischung des zweiten Stoffes erniedrigt wie bei den Schmelzkurven. Ebenso stimmt die Temperatur t_1

[1]) Es wird hier und bei den folgenden Betrachtungen vorausgesetzt, dafs der konstante Druck nicht durch ein drittes Gas wie Luft ausgeübt wird; sonst wird natürlich teilweise Verflüchtigung durch Diffusion der Dämpfe in diesem Gase niemals auszuschliefsen sein.

der totalen Kondensation der Dämpfe mit der eutektischen Temperatur der Lösungen.

Die Richtung der Kurven IL und KL in ihren Anfängen ist auch durch eine ähnliche Formel wie die Gefrierpunktserniedrigung darzustellen. Man sieht das leicht durch folgende Überlegung.

Die Kurve der Dampfdrucke fester Stoffe kann (Heft I, S. 61) durch die Formel

$$\frac{dlp}{dt} = \frac{Q}{2T^2}$$

dargestellt werden, worin Q die molekulare Verdampfungswärme angiebt. Sei nun für einen bestimmten Druck p die Sublimationstemperatur T und betrachten wir die nächstliegende kleine Strecke der Kurve als eine Gerade und Q als konstant, so wird für eine Erniedrigung des Druckes um $\Delta p = 0{,}01\,p$ die Temperaturerniedrigung ΔT wie folgt gefunden:

$$\Delta T \times \frac{Q}{2T^2} = \frac{\Delta p}{p} = 0{,}01$$

$$\Delta T = \frac{0{,}02\,T^2}{Q}.$$

Fügt man jetzt 0,01 Mol. eines fremden Dampfes bei der Temperatur $T - \Delta T$ hinzu, so wird der Totaldruck wieder von $p - 0{,}01\,p$ auf p erhöht; es ist also die Kondensationstemperatur eines Dampfes mit 0,01 Mol. Zusatz eines fremden Dampfes bei konstantem Druck eben um ΔT erniedrigt. Weil nun die Dampfdruckkurven keine Geraden sind, aber mit zunehmender Temperatur stets stärker steigen, so bleibt auch diese Erniedrigung nicht konstant, sondern es resultieren die zur x-Achse konkaven Kurven KL und IL.

Die totale Erniedrigung der Erstarrungstemperatur der Dämpfe kann um so gröfser werden, je niedriger die Erstarrungstemperatur des zugefügten Dampfes ist. Nimmt man dafür also Gase wie Luft, Wasserstoff u. s. w., deren Temperatur I äufserst niedrig liegt, so wird die Kurve KL jedenfalls bis zu dieser Temperatur fortlaufen können und dabei sehr nahe an die A-Achse kommen.

Theoretisch würde es also möglich sein müssen, jeden festen Stoff durch einen genügenden Überschufs eines fremden Gases bei äufserst niedrigen Temperaturen zu verflüchtigen. Die Grenze würde vorliegen bei der Temperatur t_1 der totalen Erstarrung, welche jedenfalls noch etwas niedriger liegt wie I.

Es sind bis jetzt meines Wissens niemals quantitative Versuche über die beschriebenen Erscheinungen bei der Verflüchtigung von Gemischen angestellt.

Nur qualitativ finden sich die gezogenen Schlüsse bestätigt durch Versuche von St. Claire-Deville und Daubrée über Sublimation von schwerflüchtigen Mineralien durch Beimischung anderer Gase (H_2, N_2) oder Dämpfe leichtflüchtiger Stoffe wie NH_4Cl [1]).

Wenn es sich um Zusätze handelt, die chemisch indifferent sind gegenüber der schwerflüchtigen Substanz, so mufs nach der vorhergehenden Betrachtung die Natur dieses Zusatzes für die Erniedrigung der Verflüchtigungstemperatur keine Bedeutung haben. Dieser Umstand ist nun aber bei den meisten Versuchen zur künstlichen Darstellung von Mineralien auf dem Wege der Sublimation nicht erfüllt gewesen; daher gehören dieselben meistens zu Kategorien von Erscheinungen, die bei ternären und noch verwickelteren Systemen ihren Platz finden.

2. Die Umwandlung bei t_3.

a) Natur derselben. Die Umwandlung bei t_3 kommt ebenso wie diejenige bei t_1 bei allen Typen I bis VI vor, nämlich in den t, x-Schnitten 3, 4 und 7, weil diese Drucken entsprechen, welche zwischen dem Druck des Tripelpunktes der Komponente A und demjenigen des Quadrupelpunktes F gelegen sind.

Bei solchen Drucken ist aber, wenn man bei den niedrigsten Temperaturen anfängt, AF nicht die erste Tripelkurve, welche durch den Schnitt für konstanten Druck geschnitten wird, sondern dies geschieht zuvor immer mit der Tripelkurve FP (Fig. 108).

[1]) Neuerdings (Centr. Min. Geol. Pal. 1901, 679) hat H. Traube wieder die Aufmerksamkeit auf die vorliegenden Probleme gelenkt.

ıher befindet sich in den t, x-Schnitten 3, 4 und 7 die Dreiasenlinie t_{31} stets oberhalb der Dreiphasenlinie t_2.

Hieraus folgt, dafs beim Erwärmen der festen Gemische von und B bei den jetzt betrachteten Drucken zuerst Verflüssigung ıtritt bei t_2, und die an A reicheren Gemische oberhalb dieser ımperatur teilweise flüssig sind: zwischen t_2 und t_3 befindet sich s Gebiet $A + L$.

Bei t_3 erfolgt nun unter Wärmeverbrauch die Umwandlung:

$$A + L \longrightarrow G.$$

In Fig. 112 sind diese Phasen durch die Punkte A, D und C rgestellt. Oberhalb der Linie t_3 befinden sich die beiden Gebte $A + G$ und $G + L$.

Man kann diese Temperatur t_3 den Siedepunkt (bei dem bechteten Druck) der an A gesättigten Lösung nennen. Dieser ędepunkt weicht aber in mancher Hinsicht vom Siedepunkt ıer an B gesättigten Lösung ab.

Wir werden letzteren sofort (§ 5, III) besprechen, doch kann rch Erinnerung an allgemein bekannte Beispiele der Unterschied reits hervorgehoben werden. Eine gesättigte wässerige Salzlösung rgegenwärtigt diesen Fall, weil das feste Salz in diesem System ə schwerflüchtige Komponente B ist. Eine derartige Lösung ızt beim Sieden festes Salz ab, während das Wasser verdampft.

Bei dem Sieden der an festem A gesättigten Lösung wird gegen der Dampf C aus Lösung D und fester Phase A zummen gebildet, weil seine Zusammensetzung zwischen beiden legen ist. Es findet also beim Sieden niemals Vermehrung, ndern immer Verminderung der Quantität der festen Phase A ıtt. Überdies ist das Resultat der Verdampfung je nach der ıtalkonzentration verschieden.

Ist dieselbe zufälligerweise der Zusammensetzung des Dampfes gleich, so würden Lösung und festes A gleichzeitig verıwinden. Liegt die Totalkonzentration des Gemisches zwischen und C, so verschwindet die Lösung total bei t_3 und der Überıufs von A verdampft weiter beim Durchwandern des Gebietes $+ G$, bis er verflüchtigt ist bei der Temperatur der Sublimaıskurve IC, welche der herrschenden Konzentration entspricht.

Liegt die Konzentration des Gemisches dagegen zwischen C und D, so überwiegt die Lösung D; es verschwindet die feste Komponente A bei t_3 total und die übrig bleibende Lösung und ihr Dampf durchwandern das Gebiet $G + L$ oberhalb t_3. (Hierbei ist zu bemerken, dafs dies in Fig. 4 schliefslich zur vollkommenen Verdampfung führt, während in Fig. 3 und 7, bei genügend grofsem Gehalt an B in der Mischung, bei Temperaturerhöhung auch noch festes B auftreten kann.) Diese sehr besonderen Siedeerscheinungen hatten sich bis jetzt der näheren Betrachtung entzogen, weil man für das Lösen fester Stoffe fast immer Lösungsmittel nimmt, die flüchtiger sind wie die festen Stoffe. In solchem Fall ist der feste Stoff immer die Komponente B.

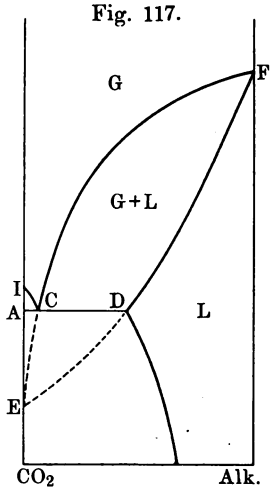
In den wenigen Fällen, wo umgekehrt das Lösungsmittel weniger flüchtig ist, also einen höheren Siedepunkt hat, ist das Sieden einer an A gesättigten Lösung bei atmosphärischem Druck nur dann zu beobachten, wenn der Tripelpunkt dieses Stoffes bei gröfserem Druck liegt, denn die t, x-Schnitte 3, 4 und 7 liegen alle in Fig. 108 zwischen A und F, also bei einem niedrigeren Druck wie derjenige des Tripelpunktes der Komponente A. A mufs dann (Heft I, S. 107 und 108) ein Stoff sein, der bei gewöhnlichem Druck wohl sublimiert, aber nicht schmilzt. Nun sind dergleichen Stoffe im allgemeinen wenig in binären Mischungen untersucht.

b) Gemische mit fester Kohlensäure. Ein gutes Beispiel liegt jedoch vor bei den Gemischen aus fester Kohlensäure und allerlei organischen Flüssigkeiten, wie Alkohol, die zu Kältebädern benutzt werden. Dafs man damit so ganz leicht eine konstante Temperatur in der Nähe von -80^0 erhält, liegt daran, dafs man bei Überschufs von fester Kohlensäure das Dreiphasengebilde hat, das unter atmosphärischem Druck nur bei der Temperatur t_3 bestehen kann.

Auch kann man an einem solchen Gemisch leicht beobachten, dafs bei Wärmezufuhr die feste CO_2 merkbar verschwindet und die Temperatur anfängt zu steigen, sobald dies gänzlich der Fall ist. Bei solchen Versuchen bleibt wohl immer die Lösung übrig.

erklärt sich einfach daraus, dafs der Punkt C hier sehr an der Achse liegt, so dafs es nur bei äufserst wenig ıol möglich wäre, das Verschwinden der Flüssigkeit zu beob- n. Die Fig. 117 kann diesen Fall schematisch darstellen. ;immt am meisten mit Fig. 112 über- ur ist die Schmelzkurve des Alkohols elassen, weil diese äufserst niedrig I ist der Sublimationspunkt der bei 1 Atm.: -79^0. EDF ist die kurve der flüssigen Gemische, ECF lazu gehörige Dampfkurve. E ist die Siedetemperatur der flüssigen (überschmolzen), welche ebenso wie urventeile EC und ED nicht stabil ierbar ist. Der Siedepunkt der ge- ;ten Lösung liegt also stets zwischen Siedetemperatur und der Sublima- :emperatur der Substanz A. Wenn die Siedepunkte E und F ziemlich auseinander liegen, so ist (S. 68) im allgemeinen die Dampf- EC sehr steil, daher ihr Begegnungspunkt mit der Subli- ınskurve IC sehr nahe an der Achse.

Fig. 117.



Dieser Umstand erklärt zu gleicher Zeit, warum der Siede- t der gesättigten Lösung so wenig von der Sublimations- eratur der CO_2 verschieden ist. Man konnte nun erwarten, je niedriger die Siedetemperatur F der zugefügten Flüssig- die Siedekurven sich mehr nach rechts verschieben und t die Siedetemperatur der gesättigten Lösung sich ernie- n würde. Weil daneben aber auch die Natur der zweiten ponente auf die Gestalt der Kurven Einfluſs hat, so kennt darüber wenig sicheres. Mit Alkohol, Äther und sogar mit gem Chlor (wie ich feststellen konnte) liegt dieser Punkt nahe an -80^0. Nur mit Aceton wird -88^0 erreicht.

Würde man den Druck erniedrigen, so bekäme man in 108 einen niedriger liegenden t, x-Schnitt, die Siedetempe- der gesättigten Lösung der CO_2 sinkt also. Man erreicht

dies bekanntlich am einfachsten mittels Durchleiten von Luft, wodurch der Partialdruck der Dämpfe von CO_2 und Lösungsmittel erniedrigt wird. So bekam Moissan[1]) bei CO_2 mit Aceton -110^0.

c) Lösungen mit Eis. Nimmt man für A Stoffe, die bei gewöhnlichem Druck schmelzen, so ist ihr Tripelpunktsdruck kleiner als 1 Atm. und daher das Sieden ihrer gesättigten Lösungen nur bei niedrigeren Drucken, meist sogar sehr niedrigen, möglich. Deshalb ist auch hier die Erscheinung bis jetzt nicht beobachtet.

Zu dieser Kategorie sollten u. a. alle mit Eis koëxistierenden Lösungen gehören, deren zweite Komponente weniger flüchtig ist als Wasser. Bei einer unterhalb 0^0 liegenden Temperatur t_3 sollte also bei konstantem Druck die Umwandlung Eis + Lösung $\rightarrow$ Dampf sich vollziehen. Weil bei den meisten studierten wässerigen Lösungen der Dampf praktisch nur aus Wasser besteht, würde wohl stets das Eis, das neben der Lösung sich befindet, verschwinden[2]) und nachher der Siedepunkt der ungesättigten Lösung ansteigen. Die Temperatur würde auch hier ebenso wie bei der Kohlensäure nur wenig von der Sublimationstemperatur des Eises verschieden sein.

---

[1]) Bull. Soc. Chim. (3) **27**, 420 (1902).

[2]) Meyerhoffer [Berl. Ber. **30**, 1810 (1897) und Zeitschr. f. phys. Chem. **31**, 371 (1899)] hat Salzlösungen mit Eis als fester Phase (und andere analoge Fälle) „uneinengbare" Lösungen genannt, weil bei isothermer Wasserentziehung die Quantität der Lösung unverändert bleibt und nur die feste Phase (hier das Eis) verschwindet. Die völlige Nichtflüchtigkeit des gelösten Salzes ist dabei vorausgesetzt. Wäre diese Bedingung erfüllt, so würden in der Figur 108 die Kurven AF und LF mit der Eiskurve AI zusammenfallen. Wiewohl nun bei den Salzlösungen diese Voraussetzung nahezu erfüllt ist, so ist es doch nach meiner Ansicht prinzipiell unrichtig, diese Kategorie der Lösungen als eine besondere Klasse von den anderen abzusondern, um so mehr, als bei den binären Systemen alle denkbaren Flüchtigkeitsverhältnisse der beiden Komponenten existenzfähig sind und die vollkommen klare Einsicht in die stattfindenden Umwandlungen nur bei Berücksichtigung von beider Flüchtigkeit möglich ist. Dafs die Salze so wenig flüchtig sind, ist eben die Ursache gewesen, warum es so lange gedauert hat, ehe man die Gesamtheit der Umwandlungen in binären Systemen richtig verstanden hat. Die Systeme, worin sie vorkommen, bilden immer einen sehr extremen Fall.

d) Lösungen mit Kampher. Es ist mir jedoch gelungen, ein Beispiel aufzufinden, wobei auch der andere Teil der Erscheinung zur Beobachtung gelangen kann. Ich habe dafür Kampher[1]) als feste Phase A genommen (Schmelzp. 175°, Siedep. 204°) und Methylsalicylat (Siedep. 224°) als die Komponente B. Wegen des geringen Unterschiedes der Siedepunkte werden hier die Kurven ECF und EDF ziemlich rasch von E aus nach rechts laufen. Es wurde ziemlich wenig Methylsalicylat zum Kampher gefügt, so dafs alle Krystalle desselben bei 165° gelöst waren und die Lösung wurde jetzt bei sinkendem Drucke sieden gelassen.

Bei 30 cm war der Siedepunkt noch 174° und die Lösung deshalb noch ungesättigt. Bei 21 cm war der Siedep. 162° und deshalb der Kampher bereits teilweise auskrystallisiert. Die Zusammensetzung des Gemisches befand sich aber bei dieser Temperatur offenbar noch zwischen C und D, denn beim fortgesetzten Sieden verschwand der feste Kampher schliefslich vollkommen und es blieb also nur Lösung übrig. Sehr schön konnte hierbei jedoch konstatiert werden, dafs der abgegebene Dampf eine zwischenliegende Zusammensetzung hat, denn zugleich mit dem festen Kampher war auch ein bedeutender Teil der Lösung verdampft.

Schliefslich bei 13 cm wurde als Siedepunkt der gesättigten Lösung 148° gefunden. Die Menge der Lösung war aber jetzt so gering und diejenige des festen Kamphers so grofs, dafs die Lösung rasch vollkommen verschwand und erst nachher der feste Kampherüberschufs bei steigender Temperatur sublimierte.

Dafs dieselbe Mischung, deren Konzentration bei höherer Temperatur zwischen C und D liegt, bei niedriger Temperatur (und deshalb bei niedrigerem Druck) zwischen A und C liegt, folgt aus der Thatsache, dafs (Fig. 55, S. 105) beide Punkte auf der Dreiphasenlinie sich bei Temperaturerniedrigung nach rechts verschieben.

---

[1]) Weil sein Tripelpunktsdruck (Heft I, S. 108) ziemlich grofs (354 mm) ist.

III. Umwandlungen im Komplex: festes B + Lösung + Dampf.

Wir wenden uns zuletzt zu den Umwandlungen, welche in den t,x-Schnitten bei den konstanten Temperaturen t_4 oder t_5 zwischen festem B, Lösung und Dampf auftreten können. Wie bereits bemerkt, treten diese Umwandlungen bei denjenigen Temperaturen ein, wofür der t,x-Schnitt die Tripelkurve FMB (Fig. 108) durchschneidet.

Ist ein Maximum in dieser Kurve vorhanden, wie in den Typen I bis V, so kann es zwei derartige Umwandlungstemperaturen bei demselben Drucke geben. Bei anderen Drucken tritt dann nur die untere t_4 oder die obere t_5 allein auf. Bei Typus VI, wo das Maximum fehlt, kann nur die obere Temperatur bestehen.

So haben wir in den Schnitten Nr. 7 und 8 (Fig. 115 und 116) nur die untere Umwandlungslinie t_4, im Schnitt Nr. 2 (Fig. 110) nur die obere Linie t_5, in den Schnitten Nr. 3 und 6 (Fig. 111 und 114) die beiden Umwandlungslinien.

1. Die Umwandlung bei t_4.

a) Vorkommen derselben. Diese Umwandlung kommt vor in den Schnitten Nr. 3, 6, 7 und 8, welche alle den unteren steigenden Teil der Tripelkurve für festes B + Lösung + Dampf durchschneiden. Der Umwandlung bei t_4 geht immer eine Umwandlung bei t_2 voran, d. h. es entsteht bei den betreffenden Drucken bereits bei einer niedrigeren Temperatur t_2 eine flüssige Phase, die je nach der Konzentration des Gemisches sich neben festem A oder festem B befindet.

Der weitere Verlauf der Erscheinungen bis zum Erreichen der Temperatur t_4 ist in den Schnitten Nr. 3 und 7 übereinstimmend, ebenso (jedoch auf andere Weise) in den Schnitten Nr. 6 und 8.

Erstere Schnitte enthalten an der Seite der Gemische mit viel A die Umwandlungslinie t_3, welche bereits besprochen wurde. In einem solchen Schnitte können Gemische, die bei niedriger Temperatur Lösungen bilden, die mit A gesättigt sind, bei höherer

Temperatur mit B gesättigte Lösungen geben. Weil aber ein derartiger Schnitt nur auftritt bei Drucken unterhalb des Tripelpunktsdruckes der Komponente A, und also nur selten beim Drucke einer Atmosphäre, übergehen wir die detaillierte Besprechung derselben. Viel einfacher liegt die Sache bei den Schnitten Nr. 6 und 8. Man sieht (am besten in der Fig. 108), dafs diese nur dann auftreten, wenn der gewählte Druck gröfser ist, wie der Tripelpunktsdruck von A. Dies kann bei Atmosphärendruck realisiert werden, wenn die Komponente A eine Substanz ist, die bei diesem Drucke einen Schmelzpunkt hat. Das sind gerade die am meisten betrachteten Fälle. Der Unterschied zwischen den Schnitten Nr. 6 und 8 besteht dann wieder darin, dafs beim letzteren der Druck kleiner, beim ersteren gröfser genommen ist als der Tripelpunktsdruck der Komponente B. Der Schnitt Nr. 8 kann daher bei $p = 1$ Atm. nur vorkommen in Gemischen, worin B so flüchtig ist, dafs es bei diesem Drucke sublimiert, aber nicht schmilzt. Bei den schmelzenden Stoffen kann dagegen der Schnitt Nr. 6 bei $p = 1$ Atm. auftreten und Nr. 8 nur bei niedrigeren Drucken. Die Erscheinungen, die im Schnitt Nr. 6 ihre Darstellung finden, sind daher von altersher bekannt und leicht beobachtbar. Wir wollen deshalb diesen Schnitt näher betrachten und denken uns dabei, dafs A Wasser darstellt und B ein Salz. Wir haben hier oberhalb der eutektischen Temperatur t_2, je nach der Totalkonzentration des Gemenges, entweder eine flüssige Phase allein, oder dieselbe neben festem A (Eis) oder festem B (Salz). Oberhalb der Schmelzkurve UP ist festes A verschwunden ($U = 0^0$) und es sind alle Gemenge mit geringerem Gehalt an B wie P ganz flüssig.

Oberhalb der Schmelzkurve PE sind alle Gemenge, deren B-Gehalt zwischen P und E liegt und die oberhalb t_2 zuerst auch Salz als feste Phase enthielten, wieder ganz flüssig geworden. Das Salz hat sich bei der Erwärmung gelöst.

Die ungesättigten Lösungen erreichen nun bei weiterer Temperaturerhöhung ihren Siedepunkt, der von C (100°) bis zu E sich mit zunehmender Salzkonzentration erhöht. Betrachtet man dabei noch die Lage der zu CE gehörenden Dampfkurve CF,

so sieht man, dafs ein Teil der Lösungen total verdampfen kann, nämlich alle diejenigen, deren Gehalt an B niedriger ist als derjenige des Dampfes F. Die Lösungen höherer Konzentration werden sich dagegen durch fortschreitendes Sieden konzentrieren und schliefslich den Punkt E erreichen, wobei die Lösung an B gesättigt ist. Bei den Systemen aus Wasser und Salz sind das praktisch alle ungesättigten Lösungen, weil für dergleichen Systeme der Punkt F (Zusammensetzung des Dampfes der mit Salz gesättigten Lösungen) unendlich wenig von der A-Achse entfernt ist wegen der geringen Flüchtigkeit der meisten Salze. Dies ist jedoch nur ein extremer Fall, daher habe ich in der schematischen Figur den möglichen B-Gehalt der Dämpfe berücksichtigt.

Die Gemenge, deren B-Gehalt ursprünglich gröfser war als derjenige des Punktes E, sind bei der Erhitzung immer gesättigt geblieben. Wir sehen also, dafs wir schliefslich mit allen Gemischen F bis H die Umwandlungslinie FEH erreichen.

b) Art der Umwandlung. Die Gemische F bis E bestehen teilweise aus Dampf F, teilweise aus Lösung E; die Gemische E bis H teilweise aus derselben Lösung, teilweise aus festem B (Punkt H). Die beiden Gebiete Dampf + Lösung ($G+L$) und Lösung + festes B ($L+B$), die bei niedrigeren Temperaturen getrennt vorkamen, schliefsen bei t_4 aneinander an.

Bei weiterer Wärmezufuhr kann nun in keinem der beiden Systeme mehr eine graduelle Änderung eintreten, weil ihre Gebiete übereinander greifen würden.

Es findet jetzt durch Wärmezufuhr folgende Umwandlung statt:

Lösung $E \rightarrow$ Dampf F + festes B.

Es verdampft bei t_4 die Lösung E total, indem sie sich in Dampf und festes B zerlegt. Die Temperatur t_4 ist der Siedepunkt der an B gesättigten Lösung. Wegen der Möglichkeit eines zweiten derartigen Punktes nennen wir ihn den ersten Siedepunkt.

Dieser Siedepunkt ist eine konstante Temperatur, weil wir ein System dreier Phasen bei konstantem Druck haben. Die ungesättigten Lösungen erhöhen unter Verdampfung ihre Konzentration und ihren Siedepunkt, bis sie t_4 erreicht haben; dann tritt Temperaturkonstanz ein, weil die Konzentration nicht weiter

steigen kann, ohne die Sättigungsgrenze zu überschreiten. Umgekehrt können die gesättigten Lösungen nicht höher erhitzt werden, weil bei t_4 Dampf als dritte Phase auftritt.

Wenn die Umwandlung sich vollzogen hat, bekommt man also nur festes B mit Dampf F und dieses Gemisch würde sich bei fortschreitender Erhitzung nur insoweit ändern, dafs der Dampfgehalt an B stets gröfser wird, Kurve FF'. Bei Salzen und Wasser fällt jedoch auch diese Kurve fast mit der A-Achse zusammen, daher bekommt man das trockene Salz neben einer Wasserdampfatmosphäre.

Die beschriebenen Erscheinungen sind bei Salzlösungen sehr bekannt und man kann in Tabellen von Legrand und Gerlach viele Siedepunkte gesättigter Salzlösungen finden. Bei vielen sind aber diese Temperaturen recht wenig genau, wegen der Schwierigkeit, eine gesättigte Lösung ohne Überhitzung sieden zu lassen. Man kommt am besten zum Ziel, wenn man in einem flüssigen Bade erhitzt und durch die Salzlösung überhitzten Wasserdampf durchleitet.

Sinkt die Temperatur unter t_4, so wird sich umgekehrt Salz mit Wasserdampf zu gesättigter Lösung umsetzen.

Die beiden Umwandlungen, Eintrocknen oder Zerfliefsen, können bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden, wenn der Wasserdampfdruck in der Luft unterhalb oder oberhalb derjenigen der gesättigten Lösung bei dieser Temperatur liegt. Da nun dieser Druck im allgemeinen desto niedriger ist, je konzentrierter die Lösung, so zerfliefsen die leicht löslichen Salze am stärksten und trocknen die Lösungen der wenig löslichen bei demselben Feuchtigkeitsgrade ein.

Die Gewohnheit der Erscheinung des Verdampfens einer gesättigten Lösung durch Wärmezufuhr hat uns aber abgestumpft für die Erkenntnis, dafs wir in diesem bekannten Prozesse das älteste Beispiel für eine retrograde Umwandlung haben.

Diese von Kuenen stammende Bezeichnung wurde bis jetzt nur bei der gegenseitigen Umwandlung von Dampf und Lösung (S. 83) benutzt, wenn dieselbe entweder bei Druck- oder Temperaturänderungen den umgekehrten Gang zeigte. Hier haben wir

aber eine ähnliche Erscheinung: bei Erwärmung bildet sich aus einer flüssigen Phase eine feste, und umgekehrt. Am schroffsten tritt diese retrograde Schmelzung bei den Konzentrationen zwischen P und E zum Vorschein. Bei denselben verschwindet beim Erwärmen von t_2 bis t_4 nach und nach und zuletzt vollkommen die feste Phase B, welche bei t_4 sich aufs neue bildet.

Eine ähnliche Umkehrung der Erscheinungen kann auch durch Druckänderung bei konstanter Temperatur bewirkt werden. Bei einer Temperatur t_4 besteht nämlich an der Seite der B-reicheren Gemische (wie wir Seite 137 nach dem p,x-Schnitte Fig. 60, S. 118 gesehen haben) eine Verteilung der Gebiete zweier Phasen, wodurch beim Überschreiten eines bestimmten Druckes die Umwandlung

$$\text{Dampf } F + \text{festes } B \rightarrow \text{Lösung } E$$

stattfindet.

Dieselbe feste Phase, welche sich zuvor durch Druckerhöhung aus dem Dampfe gebildet hatte, kann bei gröfserem Drucke verschwinden. Kuenen hat diese Erscheinung an einem Gemische von C_2H_6 mit 70 Proz. CO_2 bei -63^0 beobachtet, wo CO_2 die feste Phase war[1]). Hieraus geht mit Sicherheit hervor, dafs die flüchtige Mischung bei Erhitzung unter konstantem Druck feste CO_2 abscheiden mufs, denn die beschriebenen Erscheinungen in den t, x- und p, x-Schnitten gehen notwendig Hand in Hand, weil sie nur zweierlei Schlufsfolgerungen sind, die aus der eigenartigen Verteilung der Gebiete zweier Phasen beiderseits der Cylinderfläche für die drei Phasen B, L, G abgeleitet werden.

Es verdient noch bemerkt zu werden, dafs die Umwandlungslinie t_3, welche zuvor besprochen wurde und sich auf Systeme bezieht, worin als feste Phase die Komponente A auftritt, weder in einem t,x-Schnitt, noch in einem p,x-Schnitt (S. 136) etwas retrogrades zeigt. Die scheinbar ungewöhnlichen Erscheinungen, welche wir bei dieser Umwandlung beschrieben haben, wären

[1]) Siehe über die genaue Sachlage hierbei weiter S. 354.

also eher normal zu nennen, als die längst bekannten Umwandlungen zwischen fest, flüssig und Dampf, woran die weniger flüchtige Komponente B als feste Phase teilnimmt. Wesentlich sind beide Arten Umwandlungen vollkommen normal, es zeigt sich nur, wieviel verwickelter die Umwandlungen zwischen den Phasenarten bei binären wie bei einfachen Systemen sind.

2. Die Umwandlung bei t_5.

a) Art der Umwandlung. Die Umwandlung bei t_4 führt bei Wärmezufuhr zu einem System von festem B + Dampf. In den Schnitten Nr. 7 und 8, welche für Drucke unterhalb des Tripelpunktsdruckes von B gelten, würde bei weiterer Temperaturerhöhung der feste Stoff nach und nach ganz verdampfen; der Endpunkt K der Dampfkurve ist daher der Sublimationspunkt von reinem B. Ist dagegen die Komponente B weniger flüchtig, so kann der t, x-Schnitt entweder nur durch den absteigenden Teil MB der Tripelkurve für festes B + Lösung + Dampf gehen, wie im Schnitt Nr. 2, oder nacheinander zuerst durch den ansteigenden und später durch den absteigenden Teil, Schnitte Nr. 3 und 6.

In allen diesen Fällen bekommt man beim Schnittpunkte t_5 mit dem absteigenden Teile der Tripelkurve eine Umwandlungslinie, wo durch Wärmezufuhr folgende Umwandlung stattfindet:

$$\text{festes } B + \text{Dampf } F_1 \rightarrow \text{Lösung } E_1.$$

Die feste Phase verflüssigt sich also, indem sie Dampf aufnimmt. Ist A wieder Wasser und B ein Salz, so geht also letzteres unter Aufnahme von Wasserdampf in eine gesättigte Lösung über. Die Ursache, dafs dieser Prozefs Wärme binden kann, haben wir oben (S. 322) bereits darin gefunden, dafs sehr nahe am Schmelzpunkte von B die entstehende Lösung E_1 so viel B enthält, dafs die Schmelzung desselben mehr Wärme absorbiert, als die Kondensation des Dampfes F_1 entwickelt. In diesem speciellen Falle ist F_1 wieder nahezu reiner Wasserdampf. Die Temperatur bleibt während der Schmelzung und Dampfaufnahme konstant.

Wie man in den Figuren 110, 111, 114 sieht, hängt es nun von der Totalkonzentration der studierten Mischung ab, ob man zuletzt in das Gebiet $L + B$ oder $G + L$ übergeht, d. h. ob der Dampf oder die feste Phase bei der Umwandlung verbraucht wird. Im ersteren Falle wird das Gemisch ganz flüssig bei einem Punkte der Schmelzkurve $E_1 V$, im letzteren würde die nunmehr oberhalb t_5 ungesättigte Lösung mehr und mehr verdampfen. Der Endpunkt dieser Verdampfung liegt je nach dem Gehalt irgendwo auf der Kurve $F_1 D$, welche im Siedepunkte von B endet. Im Falle, dafs B ein Salz ist, läuft diese Kurve sehr steil.

Am meisten überraschend ist die Umwandlung bei t_5, wenn man umgekehrt diese Temperatur von oben nach unten passiert. Dann findet die Umwandlung:

$$\text{Lösung } E_1 \rightarrow \text{festes } B + \text{Dampf } F_1$$

statt, d. h. es beginnt, sobald t_5 erreicht ist, die Lösung E_1 unter Abscheidung von festem B zu sieden, wenn man abkühlt. Deshalb nenne ich die Temperatur t_5 den zweiten Siedepunkt der an B gesättigten Lösung. Das Sieden hält an, bis die ganze Lösung verschwunden ist.

Wiewohl diese Erscheinung notwendig ist für alle Drucke, wobei man den absteigenden Teil der Tripelkurve FMB schneidet, und das allgemeine Vorkommen dieser Kurve, wenn die weniger flüchtige Komponente B als feste Phase neben Lösung und Dampf auftritt, bereits seit 1886 von mir betont wurde[1]), so war doch die Erscheinung des Siedens einer gesättigten Lösung durch Abkühlung nicht besonders konstatiert, bevor ich Smits veranlafste[2]), dieselbe bei einigen Salzlösungen zu studieren. Derselbe arbeitete derart, dafs er durch die geschmolzenen Salze Wasserdampf leitete und nun abkühlen liefs, bis die Sättigungstemperatur erreicht war. Je rascher das Gefäfs abkühlt, je stärker die Siedeerscheinung, sobald die Sättigungstemperatur erreicht ist. Er fand folgende Punkte für $p = 760$ mm:

[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 5, 335 (1886) und speciell für Systeme aus Wasser und Salzen: 8, 1 (1889). Auszüge in Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 465 (1888) und 4, 31 (1889). — [2]) Kon. Akad. Wet. Amsterdam, Dezember 1901.

Salz	Erster Siedepunkt	Zweiter Siedepunkt	Schmelzpunkt
KNO_3	115	331	334
$NaNO_3$	120	310	313
$NaClO_3$	126	255	261
$AgNO_3$	133	191	208
$TlNO_3$	105	196	205

Dafs die Erscheinung allgemein für die Komponente B in allen binären Systemen existiert, habe ich weiter durch de Kock konstatieren lassen, der die beiden Siedepunkte bei Lösungen von Schwefel in CS_2 wie folgt bestimmte:

Lösungen an Schwefel gesättigt.

Lösungsmittel	Erster Siedepunkt	Zweiter Siedepunkt	p
CS_2	54,6°	91,6°	772 mm

Bei den Salzen mit Wasser liegen die zweiten Siedepunkte im allgemeinen sehr nahe an ihren Schmelzpunkten. Dies rührt daher, dafs, wegen der grofsen Verdampfungswärme des Wassers, das Maximum M der Tripelkurve einem sehr kleinen Wassergehalte der gesättigten Lösung entspricht. Daher liegt dieser Punkt und um so mehr die Temperatur t_5 sehr nahe am Schmelzpunkte.

b) Gleichzeitiges Vorkommen der Umwandlungen bei t_4 und t_5. Die Umwandlung bei t_5 tritt nur dann in einem t,x-Schnitte allein auf (Nr. 2), wenn der konstante Druck niedriger gewählt wird als derjenige des Quadrupelpunktes, und wenn der Tripelpunktsdruck von B noch niedriger liegt (Typus I, II, VI, Fig. 108). Ein derartiger Fall wurde bis jetzt noch nicht studiert. Er wird bei allen Systemen auftreten, wo die Tripelkurve für festes B kein Maximum aufweist (Typus VI), denn hier besteht keine Umwandlungstemperatur t_4. Dafür mufs der Schmelzpunkt von B niedrig sein. Je höher dagegen der Schmelzpunkt von B gelegen ist, um so wahrscheinlicher wird es, dafs die Kurve BMF, Fig. 108, bis über ihr Maximum fortlaufen kann, bevor sie der

Tripelkurve AF begegnet. Um desto höher wird im allgemeinen dann auch die Lage des Maximums, um so gröfser die Reihe der Drucke, bei welchen man nacheinander die Umwandlungen bei t_4 und t_5 beobachten kann, und desto gröfser die Entfernung dieser beiden Siedetemperaturen für einen bestimmten Druck voneinander. Natürlich ist dies nur im grofsen und ganzen der Gang, denn die genaue Lage der Tripelkurve FMB wird auch bedingt durch die Löslichkeit von B in A.

Man sieht in der Tabelle der beiden Siedepunkte der Lösungen analoger Salze, dafs das Gesagte für die vier ersten zutrifft. Beim niedrigst schmelzenden $AgNO_3$ ist der Abstand der beiden Siedepunkte nur 58°, und dafs die Lage des Maximumdruckes der gesättigten Lösungen nicht sehr hoch ist, erwies sich durch folgende Bestimmung, welche ich Cohen und Smits verdanke:

Kurve FMB für $AgNO_3 + H_2O$.

t	p	t	p
133°	760 mm	170°	1010 mm
135	800 „	185	900 „
150	960 „	191	760 „
160	1000 „		

Hieraus leitet man graphisch für den Punkt des Maximumdruckes 167° und 1015 mm ab.

Nimmt man Salze mit noch niedrigerem Schmelzpunkte, so kann der Maximumdruck bereits niedriger sein als 1 Atm. In solchem Falle (s. Fig. 108) bekommt man für $p = 1$ Atm. stets[1]) einen Schnitt, wo die Siedepunkte aller Salzlösungen höher liegen wie ihre Sättigungstemperaturen, z. B. Nr. 5 (Fig. 113). Deshalb kann man durch Eindampfen solcher Lösungen niemals festes Salz bekommen, sondern passiert bei steigendem Siedepunkte den Schmelzpunkt und bekommt eine salzreichere Lösung, bis man schliefslich sich dem Siedepunkte des Salzes nähert. So ist der Fall beim Ammonnitrat (Schmelzp. = 164°) und beim Kaliumformiat[2]) (Schmelzp. = 157°).

[1]) Ist die Komponente A sehr flüchtig, so kann auch der Schnitt Nr. 4 auftreten. — [2]) Groschuff, Berl. Ber. 36, 1784 (1903).

Für solche Systeme ist also ein gesamtes Auftreten von t_4 und t_5 nur bei niedrigeren Drucken möglich, es sei denn, dafs man ein flüchtigeres Lösungsmittel nimmt. So fand Smits beim Ammonnitrat mit einem Alkohol von 78,4° Siedep. wieder bei 1 Atm. Druck die beiden Siedepunkte der gesättigten Lösung:

83° und 161°.

c) Retrograde Erscheinungen. Bei der Besprechung der Umwandlung bei t_4 haben wir hervorgehoben, dafs dieselbe als eine retrograde Schmelzung betrachtet werden kann. Ebenso ist die Umwandlung bei t_5 insofern retrograd, als daselbst durch Wärmezufuhr Dampf in Flüssigkeit umgewandelt wird [1]).

Wenn man nun die beiden Umwandlungen bei t_4 und t_5 zusammen betrachtet und dabei die Aufmerksamkeit auf die Phasen lenkt, welche neben festem B bestehen können, so hat man folgende Komplexe:

unterhalb t_4 . . . . . $L + B$,
zwischen t_4 und t_5 . . . . . $G + B$,
oberhalb t_5 . . . . . $L + B$.

Es koexistiert demnach in Systemen, wo die Umwandlungslinien t_4 und t_5 nacheinander auftreten, die feste Phase B zuerst neben Lösung, dann neben Dampf, zuletzt wieder neben Lösung.

Man hat hier also — freilich kompliziert durch die Anwesenheit und Mitwirkung der festen Phase — die bei den kritischen Erscheinungen bis jetzt noch vergeblich gesuchte Erscheinung der retrograden Verdampfung (s. S. 83).

Dafs diese Aufeinanderfolge der Erscheinungen so wenig konstatiert wurde, liegt an dem Umstand, dafs man z. B. feste Salze gewöhnlich in offenen Gefäfsen aus ihren Lösungen durch Verdampfung ausscheidet, wobei der Wasserdampf durch Diffusion verschwindet; daher hat er keine Gelegenheit, bei Temperatursteigerung bis t_5 sich wieder mit dem Salze zu Lösung zu vereinigen.

Es fragt sich schliefslich, inwiefern diese Erscheinungen geändert werden, wenn in der zweiblättrigen Fläche für Dampf und Lösung

[1]) In einem p, x-Schnitte ist bei t_5 die Umwandlung genau dieselbe wie bei t_4.

entweder ein Maximum- oder ein Minimumdruck auftritt. Ohne in Einzelheiten dieser Frage einzugehen und auf die vielerlei t,x-Schnitte, die dann möglich sind, sei hier nur hervorgehoben, dafs, wenn die L-G-Flächen ein Maximum aufweisen, diese Flächen sowohl von der A-Seite als von der B-Seite aus steigende sind. Daher werden die Verhältnisse für die Tripelkurve von A jetzt denjenigen für B gleich, es kann nun in beiden Tripelkurven ein Maximum auftreten, das durch das Maximum in den L-G-Flächen noch mehr prononciert wird. Demnach wird auch neben beiden festen Phasen die Aufeinanderfolge:

Lösung — Dampf — Lösung

bei Temperaturerhöhung möglich werden.

Besteht ein Maximumdruck in den L-G-Flächen, so sind mit A als feste Phase auch dieselben retrograden Erscheinungen durch Druckänderung bei konstanter Temperatur wie mit B (S. 348) möglich. Thatsächlich gehört hierzu das Beispiel $CO_2 + C_2H_6$ von Kuenen, denn CO_2 ist eigentlich die Komponente A, doch wegen der Existenz des Maximums in den L-G-Flächen steigen dieselben zuerst auch von der CO_2-Seite aus. Bei niedriger Temperatur dagegen, wo der Äthangehalt in der mit fester CO_2 gesättigten Lösung gröfser wird, kommt man mit gesättigter Lösung und gesättigtem Dampf auf den absteigenden Teil dieser Flächen und es hört nun die retrograde Erscheinung auf, weil jetzt CO_2 wieder die Rolle der Komponente A übernimmt.

Besteht umgekehrt ein Minimumdruck in den L-G-Flächen, so sind diese jetzt von beiden Seiten absteigende. Es werden dadurch die Verhältnisse bei der Tripelkurve für festes B denjenigen gleich, die für festes A gelten, und beide Tripelkurven verlaufen demnach von den Schmelzpunkten aus absteigend.

Eine derselben wird jedoch im allgemeinen das Minimum in den L-G-Flächen überschreiten, bevor sie der zweiten begegnet. Dadurch wird für dieselbe noch ein steigender Teil bei niedrigeren Temperaturen möglich. In diesem Teile gilt für die zugehörige feste Komponente (A oder B) wieder die Möglichkeit der durch Druckänderung bewirkten retrograden Erscheinung, die sonst nur bei der Komponente B auftritt.

Bei Temperaturänderung ist jetzt neben der festen Komponente, deren Tripelkurve ein Minimum aufweist, die Aufeinanderfolge

Dampf — Lösung — Dampf

möglich. Es fehlen jedoch bis jetzt Beispiele.

d) Anwendung auf andere Probleme. Die Thatsache, dafs sich nahe am Schmelzpunkt einer schwer flüssigen Substanz aus derselben und dem übergeleiteten Dampf einer zweiten Substanz sogar bei niedrigen Drucken Lösungen bilden können, ist berufen, auf mannigfache chemische Probleme ein neues Licht zu werfen. Weil genaue Untersuchungen auf diesen Gebieten meistens fehlen, können jedoch nur einige Andeutungen gegeben werden. So ist hier z. B. das Verhalten geschmolzener Metalle gegenüber Gasen zu betrachten. Ein solches System ist gänzlich mit einem System aus Salz und Wasser vergleichbar, das Metall mit dem Salz.

In der letzten Zeit ist nun vielfach bewiesen, dafs geschmolzene Metalle Gase auflösen können, am meisten Sauerstoff, wahrscheinlich wegen der Bildung von Oxyd im flüssigen Gemisch. Dadurch wird der Schmelzpunkt deutlich erniedrigt, bei Ag und Cu durch Luftsauerstoff um 20° und 16°. Die Lösung ist dann an Sauerstoff von $^1/_5$ Atm. gesättigt. Dieser Druck ist nun beim Silber niedriger als der Maximumdruck der Tripelkurve, weil das Silber beim Abkühlen auskrystallisiert unter Austreibung des Sauerstoffs (Spratzen des Silbers). Diese Erscheinung findet also bei derjenigen Temperatur statt, welche oben der zweite Siedepunkt genannt ist. Es kocht förmlich beim Abkühlen die Silberflüssigkeit, welche sich in festes Silber und gasförmigen Sauerstoff zerlegt. Ebenso löst geschmolzenes Bleioxyd Sauerstoff und scheidet diesen beim Erstarren wieder aus. Wenn sich im flüssigen Zustande teilweise Oxydationsprodukte gebildet haben, so werden dieselben bei der Erstarrung wieder zerlegt.

Dagegen kann geschmolzenes Kupfer beim Erstarren an der Luft gänzlich in Cu_2O übergeführt werden. Man mufs daraus schliefsen, dafs beim Druck von $^1/_5$ Atm. bereits die Tripelkurve für festes Cu_2O neben Lösung und Sauerstoffgas erreicht wird.

Die nähere Betrachtung dieser Verhältnisse sowie der Umstände, bei welchen Silber und PbO im festen Zustande oxydiert werden können, mufs bis zum dritten Hefte verschoben werden, wo die Gleichgewichte zwischen Verbindungen mit Lösung und Dampf betrachtet werden sollen.

Ähnliche Fragen kommen zur Sprache, wenn die Möglichkeit der Bildung solcher Mineralien bei höheren Temperaturen betrachtet wird, die einen gasförmigen Bestandteil enthalten, so z. B. die Karbonate. Von der allgemeinsten Bedeutung ist jedoch das Wasser.

Seit dem Anfange des neunzehnten Jahrhunderts hat sich mehr und mehr die Meinung Bahn gebrochen, dafs das Wasser auch bei der Bildung der plutonischen Gesteine eine wichtige Rolle gespielt hat. Seitdem Guthrie nun die Möglichkeit eines kontinuierlichen Überganges zwischen Lösung und Schmelzung entdeckte [1]), ist eigentlich der prinzipielle Unterschied zwischen der Bildung von Mineralien aus wässeriger Lösung und aus einem Schmelzflufs verschwunden. Es giebt denn auch mehrere derselben, die entweder in der Natur oder auf künstlichem Wege auf beide Weisen gebildet worden sind.

Damit ist aber noch keine genaue Kenntnis über die Umstände dieser Bildung erworben, und speziell das Verhalten der Silikate in der Nähe ihrer Schmelzpunkte gegenüber Wasser ist vielfach noch dunkel.

Bei den meisten Geologen herrscht die Idee vor, dafs zur Auflösung von Wasser in geschmolzenen Silikaten gewaltige Drucke nötig sind. Die Möglichkeit der Verschmelzung von glühend flüssigem Wasser und glühend flüssigem Gestein ist von Bunsen [2]) als notwendige Hypothese für die Erklärung der vulkanischen Gesteinsbildungen Islands mehrmals betrachtet worden, speciell für die Bildung zeolithischer Silikate mitten in plutonischen Gesteinen.

Die späteren Geologen haben sich dieses Wasser im hyperkritischen Zustande gedacht, weil die Schmelztemperaturen aller

[1]) S. 216. — [2]) Lieb. Ann. 61, 274 (1847); Pogg. Ann. 83, 240 (1851).

Silikate sehr viel höher liegen als die kritische Temperatur des Wassers. Dabei hat man aber meistens aus dem Auge verloren, dafs Lösungen mit geringem Wassergehalt sehr wohl flüssig denkbar sind, weil ihre kritischen Temperaturen durch die grofse Menge Silikat enorm erhöht werden.

Nach den oben geschilderten Verhältnissen können wir aber noch viel weiter gehen und die Löslichkeit von Wasser in geschmolzenen Silikaten beim Überführen von Dampf bei Drucken von 1 Atm. oder weniger als ganz zulässig betrachten. Nach Versuchen von Loewinson-Lessing[1]) würde das von geschmolzenen Feldspaten, Pyroxenen und Amphibolen absorbierte Wasser nur 0,1 Proz. betragen.

In vielen natürlichen Gesteinen und Gesteinsgläsern ist der Wassergehalt jedoch viel gröfser. Gautier[2]), der sich in den letzten Jahren viel mit dergleichen Untersuchungen beschäftigte, fand in vielen „roches ignées“ 1 bis 2 Proz. Bei einzelnen ist dies sicher darauf zurückzuführen, dafs die Aufnahme unter gröfserem Druck stattgefunden hat. Deshalb verlieren sie das Wasser beim Aufschmelzen, so viele Zeolithe nach Versuchen von Dölter[3]), und ebenso der Obsidian[4]), der sich dadurch zu einer schaumigen Masse aufbläht.

Bunsen[5]) hat jedoch bereits einen Versuch beschrieben, woraus die Möglichkeit der Bindung einer gröfseren Quantität Wasser auch ohne gröfseren Druck sich folgern läfst. Er schmolz nämlich Kieselerde, Kalk und Ätzkali in offenem Gefäfs zusammen und erhielt daraus beim Erstarren ein stark wasserhaltiges Calciumsilikat (46,4 Proz. H_2O). Danach sollten alkalireiche und überbasische Silikate viel leichter bei Glühhitze gröfsere Wassermengen ohne starken Druck festhalten können.

Sehr wenig aufgeklärt ist dagegen noch die Art und Weise, in welcher dieser Wassergehalt beim Abkühlen in den Gesteinen erhalten bleibt. Hierbei ist zu unterscheiden zwischen dem Fall, dafs sich beim Abkühlen wasserfreie oder wasserhaltige Silikate

[1]) Siehe S. 359 der S. 242 angeführten Abhandlung. — [2]) Compt. rend. 132, 58. — [3]) Neues Jahrb. Miner., Geol., Paläont. 1890, I, S. 118. — [4]) Brauns, Chem. Mineralogie 1896, S. 76. — [5]) Pogg. Ann. 83, 237 (1851).

abscheiden. Ist ersteres der Fall, so sollte alles Wasser entweichen, sobald bei der Abkühlung der Wasserdruck der erstarrenden, also gesättigten Schmelze bis zu dem herrschenden Druck angestiegen war. Da nun voraussichtlich der Maximumdruck der gesättigten Lösung sehr hoch sein wird (weil der Schmelzpunkt des Silikats so hoch liegt), so wird ein Entweichen von Wasserdampf vielfach auftreten. Daher haben viele Geologen hierin eine öfters wirksame Ursache der vulkanischen Erscheinungen gesehen [1]). Ist jedoch der herrschende Druck gröfser als der Maximumdruck der gesättigten Lösung, so kann dieselbe bis auf gewöhnliche Temperatur erkalten, ohne dafs das Wasser entweicht, und dieses bleibt schliefslich verteilt im erstarrten Gestein in nahezu reinem Zustande übrig, weil die Löslichkeit der Silikate bei gewöhnlicher Temperatur sehr klein ist. Vielleicht ist die Viskosität vieler erstarrenden Schmelzen dabei behülflich gewesen.

Setzt sich dagegen aus der wasserhaltigen Schmelze wasserhaltiges Silikat beim Erstarren ab, so könnte es begreiflicher erscheinen, dafs die ganze anwesende Wassermenge gebunden bliebe, weil dieselbe doch wohl immer geringer ist als diejenige, welche vom hydratischen Silikat gebunden werden kann. Überdies wird (wie wir im dritten Hefte sehen werden) der Druck einer erstarrenden Schmelze bei Abkühlung sinken, wenn der Wassergehalt der sich abscheidenden Verbindung gröfser ist als derjenige der Schmelze. Dann sinkt der Druck beim Erstarren jedenfalls unter den Betrag des Dampfdruckes der noch nicht erstarrten Schmelze.

Wir sind bis jetzt gänzlich im ungewissen, ob diese Drucke grofs oder klein sind, um so mehr, als hier ein unerklärter Widerspruch zu bestehen scheint. Denn beim Enderstarrungspunkt einer Schmelze, aus der sich neben wasserfreiem auch wasserhaltiges Silikat ausscheidet, ist der Dampfdruck der Schmelze (siehe weiter im dritten Hefte) gleich demjenigen des festen Hydrats. Und nun beobachtete Dölter an vielen Zeolithen und Bunsen an seinem künstlichen Silikat, dafs dieselben bereits

[1]) Dies hat z. B. Guthrie hervorgehoben: Philos. Mag. 18, 118 (1884).

unterhalb der Glühhitze ihr Wasser verlieren. Es ist demnach schwer zu verstehen, wie sie sich aus einer glühenden Schmelze gebildet haben könnten. Genaue Untersuchungen über die Dampfdrucke fester und schmelzender Zeolithe sind nötig, bevor diese Thatsachen richtig gedeutet werden könnten.

3. Umwandlungen bei konstantem Volum.

Die Umwandlungen zwischen festem B, Lösung und Dampf, welche im vorigen beschrieben wurden, fanden bei konstantem Druck nur bei einer bestimmten Temperatur, t_4 oder t_5, statt. Wir wollen jetzt noch die Reihenfolge der Erscheinungen betrachten, wenn festes B neben Lösung und Dampf bei konstantem Volum erhitzt wird. Dergleichen Erscheinungen werden zur Beobachtung gelangen bei Löslichkeitsbestimmungen hochschmelzender Substanzen in leicht flüchtigen Lösungsmitteln, wobei sehr oft die Dampfdrucke der gesättigten Lösungen sich oberhalb 1 Atm. erheben werden.

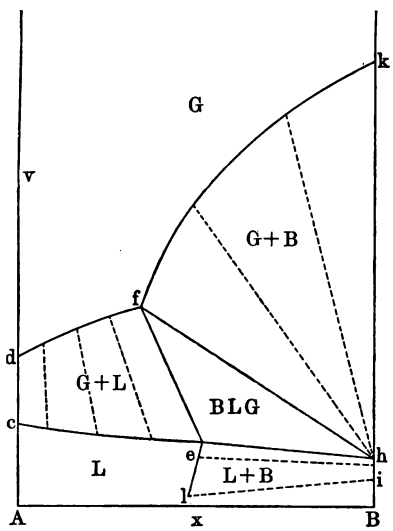
Man wird dann die Löslichkeit in verschlossenen Röhren bestimmen müssen und hat dazu die Mengen der beiden Komponenten und das Verhältnis ihres Volums zum Volum der Röhre (Füllungsgrad) so zu wählen, daſs bei niedriger Temperatur die drei Phasen nebeneinander bestehen.

Die Reihenfolge der Änderungen, welche jetzt beim Erhitzen stattfinden, wird bedingt: 1. durch das Verhältnis der Komponenten, 2. durch den Füllungsgrad. Für jede Konzentration wird man eine Reihe Zustände durchlaufen, die in dem p, t-Schnitt der Raumfigur für diese Konzentration gelegen sind. Ein derartiger Schnitt für einen ziemlich groſsen Gehalt an B ist bereits früher (S. 147) gegeben. Die Teile dieser Figur, die durchlaufen werden, sind jedoch nur bei Kenntnis der Volumverhältnisse anzugeben.

a) v-x-Diagramm bei konstanter Temperatur. Wir wollen daher zuerst ein v-x-Diagramm ableiten für eine Temperatur zwischen der eutektischen und dem Schmelzpunkt von B, und denken uns dieselbe auch oberhalb der Schmelztemperatur von A. Reines A ist dann bei der gewählten Temperatur flüssig.

In der Fig. 118 stellt Ac das Molekularvolum von flüssigem A, und Ad das Molekularvolum seines gesättigten Dampfes dar. Ebenso ist Bh das Volum von festem B und Bk dasjenige seines gesättigten Dampfes. Wenn nun noch Konzentration und Volum des Dampfes und der Lösung im Dreiphasengebilde BLG durch f und durch e dargestellt werden, so werden in Fig. 118 die folgenden Phasen und Phasenkomplexe dargestellt. df giebt die v, x-Werte der Dampfgemische, welche mit den Lösungen ce koexistieren können. Die Kurve df richtet sich aufwärts, weil die Dampftension beim Zumischen von B zu A sich verkleinert, also das Molekularvolum des gesättigten Dampfes sich vergrößert (vergl. auch die v, x-Figuren S. 85 und 148).

Fig. 118.



Die Richtung der Kurve ce wird sich im allgemeinen nicht viel von einer Geraden unterscheiden, weil die Volumina flüssiger Gemische nur geringe positive oder negative Abweichungen von der Summe der Volumina ihrer Komponenten aufweisen. Die Verlängerung der Kurve würde auf der B-Achse in einem oberhalb h gelegenen Punkt enden.

Die Kurve fk stellt die v, x-Werte der Reihe der Dämpfe dar, welche neben festem B bestehen. Auch diese Kurve läuft stark aufwärts in Übereinstimmung mit der Gestalt der gleichnamigen Kurve in der p, x-Figur (S. 112).

Die v, x-Werte, welche zwischen ce und df liegen, deuten Komplexe von $L + G$ an, deren koexistierende Phasen in den Endpunkten einer Reihe von Geraden liegen zwischen cd und ef[1]).

[1]) Die Lage dieser Geraden ist nur experimentell zu bestimmen.

Die v, x-Werte im Felde hfk deuten Komplexe $B + G$ an. Da der Dampf f einem gröfseren Druck entspricht als k, sollte das Molekularvolum der festen Phase B, die zu f gehört, durch einen Punkt h' ein wenig unterhalb h angedeutet werden. Wegen der geringen Gröfse werden wir jedoch diesen Unterschied vernachlässigen und die feste Phase B neben Dampf stets durch h andeuten. In der Figur hfk wird dann der zu einem Komplex $B + G$ gehörende Dampf gefunden in dem Punkte, wo eine durch h und den v, x-Punkt des Komplexes gelegte Gerade die Kurve fk trifft.

Oberhalb df und fk befindet sich das Gebiet G der ungesättigten Dämpfe.

Das Dreieck feh umfafst die v, x-Werte der Komplexe BLG.

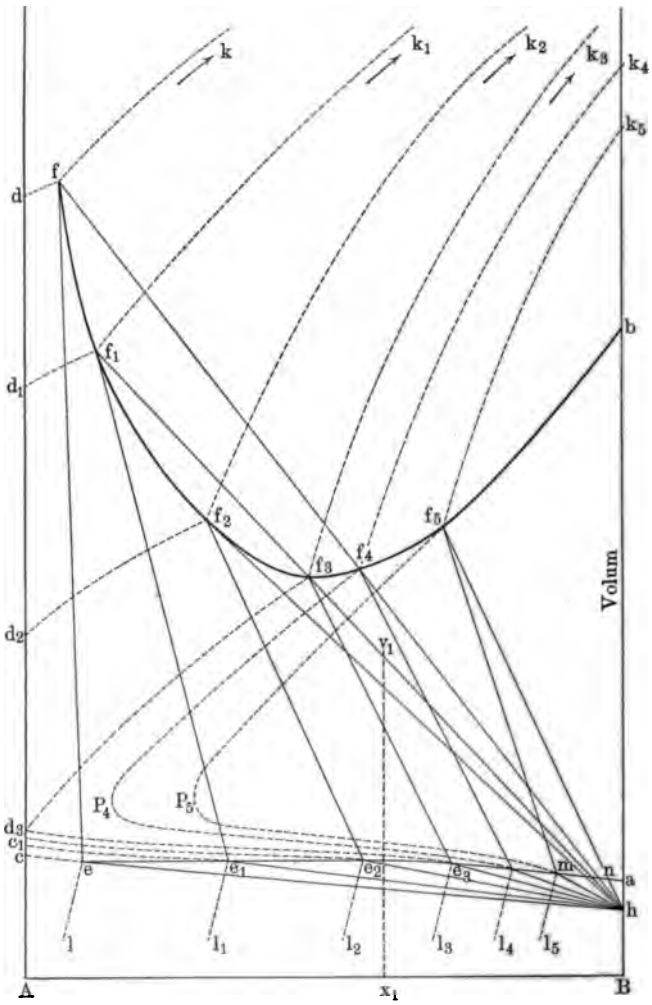
Unterhalb ce befindet sich das Gebiet der ungesättigten Flüssigkeiten L, zur rechten Seite begrenzt durch eine Kurve el, welche die Änderung der mit festem B gesättigten Lösung bei Volumverkleinerung angiebt. Gewöhnlich nimmt dadurch der Gehalt der Lösung ab. Die Kurve el ist nur eine kurze Strecke fortgesetzt, weil die Kompressibilität der Lösungen klein ist und unsere Kenntnisse über die Phasenveränderungen bei sehr grofsen Drucken unbedeutend sind. Zur Reihe Lösungen el gehört die Reihe hi der Volumina der festen Phase B.

Die Fig. 118 giebt also eine Übersicht aller Phasen oder Phasenkomplexe, aus welchen eine Mischung von bestimmter Konzentration bei bestimmtem Volum bei der betrachteten Temperatur besteht. Das Dreiphasengebilde BLG ist also nur existenzfähig, wenn die v, x-Werte des Systems sich im Dreieck feh befinden. Die übrigen Gebilde sind daneben angegeben worden, weil die Änderungen, welche der Komplex BLG bei Temperaturerhöhung erfährt, sich durch die Beantwortung der Frage ergeben, wie sich die Lage des Dreieckes feh dabei verändert und in welche Gebiete ein Punkt dieses Dreieckes übertreten kann.

b) Änderung der Lage des Dreiphasendreieckes mit der Temperatur. Die Änderung der Lage des Dreiphasendreieckes feh ist in Fig. 119 (a.f.S.) schematisch angegeben für einen

Stoff B mit normaler Gestalt der Löslichkeitskurve, wobei also der Gehalt an B in gesättigter Lösung sowie in gesättigtem Dampf von der eutektischen Temperatur bis zum Schmelzpunkt

Fig. 119.



von B fortwährend zunimmt. Weiter ist angenommen, dafs B ein hochschmelzender Stoff mit geringer Flüchtigkeit, A ein solcher mit niedrigem Schmelzpunkt und grofser Flüchtigkeit ist

In solchem System sind die Änderungen, welche der Dreiphasenkomplex BLG erleiden kann, am meisten ausgesprochen und am umfassendsten.

Volum und Konzentration des mit B gesättigten Dampfes seien bei der eutektischen Temperatur durch f, der gesättigten Lösung durch e dargestellt. Die x-Werte beider Punkte sind jetzt klein und wenig verschieden. Wenn der Unterschied der Schmelzpunkte von A und B sehr stark ist, könnte die Löslichkeit von B beim eutektischen Punkt fast Null sein und würden f und e sehr wenig verschieden sein von den Molekularvolumina des Lösungsmittels A als Dampf und Flüssigkeit bei seinem Schmelzpunkt. Bei fortschreitender Temperatur bewegen sich beide Punkte zur B-Achse, wo sie bei der Schmelztemperatur von B anlangen, und wo Ba und Bb die Molekularvolumina von flüssigem und gasförmigem B bei dieser Temperatur darstellen.

Die Kurve ea der gesättigten Lösungen kann vielerlei Lagen haben, wiewohl sie im allgemeinen nicht viel von einer Geraden abweichen wird. Es läfst sich zeigen, dafs sie meistens wohl konkav zur x-Achse sein wird [1]); sind die Molekularvolumina von A und B bei ihren Schmelzpunkten wenig verschieden (e und a also nahezu auf gleicher Höhe), so kann dadurch sogar ein Maximum auftreten, dafs jedenfalls sehr wenig ausgeprägt sein wird.

Dagegen weist die Kurve fb für die mit B gesättigten Dämpfe ein sehr stark ausgesprochenes Minimum auf. Dies folgert sich ganz einfach aus dem Bestehen eines Druckmaximums in der Dreiphasenkurve für BLG. Nur fällt das Minimum des Molekularvolums auf etwas niedrigere Temperatur als das Druckmaximum, wie Smits [2]) vor kurzem bewies. Als erstes Beispiel

---

[1]) Zumal wenn die Molekularvolumina der flüssigen Gemische bei konstanter Temperatur durch eine Gerade dargestellt werden. Zeichnet man eine Reihe solcher Geraden übereinander für gleiche Temperaturdifferenzen und nimmt auf jeder den Punkt, der mit der dazugehörigen Sättigungskonzentration übereinkommt, so wird die dadurch gelegte Kurve konkav, weil die Änderung der Konzentration anfänglich viel kleiner als nahe am Schmelzpunkt von B ist. — [2]) Kon. Akad. Wet. Amsterdam, Dezember 1903.

berechnete er die Molekularvolumina des Dampfes der gesättigten Silbernitratlösungen (S. 352).

t	p	V in Liter
133°	760	33,35
135	800	31,82
150	960	27,49
160	1000	27,02
170	1010	27,37
185	900	31,75
190	760	38,09

Das Minimum liegt hier bei 161°; der Maximumdruck bei 167°.

Bei weiterer Temperatursteigerung oberhalb 190° würde das Molekularvolum noch viel stärker ansteigen, weil der Dampfdruck des geschmolzenen $AgNO_3$ sehr klein ist. Das Volumminimum in der Dampfkurve fb wird daher desto stärker ausgesprochen, je weniger flüchtig der Stoff B ist.

Was nun die Reihenfolge der zusammengehörigen Punkte f und e betrifft, so nimmt im allgemeinen die Differenz der x-Werte bei steigender Temperatur zuerst zu, später wieder ab. Bei grofsem Unterschied in Flüchtigkeit zwischen A und B kann dieser Unterschied sehr stark werden, wie z. B. bei f_2 und e_2 der Fall ist. Verbindet man die Reihe der Punkte f und e mit h, so bekommt man die Reihe der Dreiphasendreiecke bei steigender Temperatur. Es sind sechs derselben in der Figur angegeben. Man sieht daraus, dafs die Seiten fe und eh sich bei Temperaturerhöhung stetig nach rechts bewegen; dagegen bringt die besondere Gestalt der Dampfkurve fb es mit sich, dafs die dritte Seite fh sich zuerst nach links bewegt, bis der Stand f_2h erreicht ist, wobei f_2h eine Tangente an der Kurve fb ist; nachher bewegt sich diese Seite des Dreiecks stetig nach rechts. Es folgt daraus, dafs alle Punkte innerhalb des Gebietes f_2f_4h sich zweimal über einer gewissen Temperaturreihe innerhalb des Dreiphasendreiecks befinden.

Betrachten wir z. B. einen Zustand v_1-x_1. Bei der Temperatur des eutektischen Punktes befindet derselbe sich im Dreieck

eh; dasselbe dauert fort, bis die Temperatur (t_1) erreicht ist, rofür das Dreieck $f_1 e_1 h$ gilt, danach tritt der Punkt zur rechten eite des Dreiecks und befindet sich deshalb (siehe Fig. 118) im ebiete $B + G$. Dies dauert fort, solange bis $f_1 h$ über $f_2 h$ in $_3 h$ übergegangen ist. Beim Überschreiten der dazugehörigen emperatur (t_2) tritt der Punkt wieder ins Dreiphasendreieck nd es entsteht daher wieder ein Komplex $B + L + G$. Sobald ei noch höherer Temperatur (t_3) die Seite $f_3 e_3$ an dem Punkte orbeitritt, befindet er sich zur linken Seite derselben im Gebiete er Phasen $L + G$, und wenn bei noch höherer Temperatur (t_4) ie Kurve $f_3 d_3$ den Punkt passiert, kommt derselbe in das un-esättigte Dampfgebiet.

Wir haben also für ein System der Konzentration x_1 beim olum v_1 die Reihenfolge folgender Phasengebilde:

1) . . . . . BLG, BG, BLG, LG, G.

Man beobachtet bei t_1 das Verschwinden der flüssigen Phase, ei t_2 das Wiedererscheinen derselben, bei t_3 das Verschwinden er festen Phase, bei t_4 das zweite Verschwinden der flüssigen hase.

Die Erscheinungen bei t_1 und t_2 sind vollkommen analog der uvor bei konstantem Druck beschriebenen retrograden Verampfung neben festem B. Dieselbe kann also auch bei kontantem Volum stattfinden. Ein Unterschied mit den Erscheinungen ei konstantem Druck liegt aber darin, dafs bei letzteren das reiphasengebilde BLG beide Male nur bei einer einzigen Temeratur, bei konstantem Volum dagegen über einer Temperatur-ihe existiert. Die retrograde Erscheinung wird sich bei den-nigen v, x-Werten zeigen, die zweimal ins Dreiphasendreieck elangen, also bei den v, x-Werten im Gebiete $f_2 f_4 h$. Die weitere ufeinanderfolge der Phasenkomplexe stimmt im Gebiete $f_2 f_4 nm$ it der Reihe (1) überein, weil nacheinander die Linien fh, fe nd die Kurve fd diese Punkte passieren.

Für die anderen Gebiete läfst sich in ähnlicher Weise die eihenfolge der Phasenkomplexe, die bei Temperaturerhöhung uftreten, aus der Reihenfolge ableiten, in welcher die Punkte

derselben durch eine oder mehrere Seiten des Dreiecks oder durch die Kurven fd, fk, ec oder el passiert werden[1]). Man findet so folgende Gebiete, worin die nachstehende Reihenfolge der Phasen auftritt:

1.	ff_4b	BG, G
2.	ff_2f_4	BLG, BG, G
3.	$femf_2$	BLG, LG, G
4.	f_2f_4nm	BLG, BG, BLG, LG, G
5.	f_4nab	BG, BLG, LG, G
6.	emh	BLG, BL, L
7.	mnh	BLG, BG, BLG, BL, L
8.	nah	BG, BLG, BL, L
9.	leh	BL, L

Es ist also möglich, sich darüber zu orientieren, in welcher Weise die Umwandlungen sich ändern, wenn man die Konzentration und das Volum in beliebiger Weise ändert.

Bis jetzt sind jedoch fast gar keine Versuche über Umwandlungen bei konstantem Volum angestellt. Die erste Reihe von Daten darüber ist von Centnerszwer[2]) am System SO_2 + Anthrachinon bestimmt. Derselbe konstatierte bei Gehalten von 3,5 bis 23 Proz. Anthrachinon bei gröfserem Volum die Reihenfolge 4, bei kleinerem Volum die Reihenfolge 3, bei noch kleinerem Volum die Reihenfolge 6. Anthrachinon ist dabei die Komponente B.

Insbesondere wurde dabei das Verschwinden und Wiedererscheinen der Flüssigkeit im Gebiete 4 an mehreren Konzentrationen beobachtet. Diese Erscheinung ist bei derartigen Systemen, worin die Komponente A (SO_2) sehr flüchtig ist, ziemlich leicht zu realisieren, weil dabei auch der Dampfdruck der an B gesättigten Lösung stark mit der Temperatur ansteigt, daher sehr viel A in den Dampfraum übergeht, und also leicht eine Temperatur erreicht wird, wobei L verschwindet. Weiter tritt bei genügendem Erhitzen leicht eine Temperatur ein, wobei L wieder erscheint, weil bei genügendem Gehalt an B, der sehr

[1]) Der kontinuierliche Übergang von f_3d_3 mit e_3c_3 u. ff. kommt im Abschnitt IV zur Sprache. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 1903, S. 800.

wenig flüchtig ist, der Dampfdruck der gesättigten Lösung nahe am Schmelzpunkt von B wieder sehr klein wird.

Bei Systemen, wie Salze und Wasser, dagegen war meines Wissens niemals etwas Ähnliches beobachtet, weil es hier viel schwieriger ist, das Volum grofs genug zu nehmen, dafs das anwesende Wasser beim Druck der gesättigten Lösung ganz verdampfen kann. Ich konnte mich jedoch überzeugen, dafs bei H_2O + KNO_3 die Reihenfolge 4 der Erscheinungen auftritt, wenn nur genügend wenig H_2O mit viel KNO_3 im geschlossenen Rohr erhitzt wird. (Nur ist die Umwandlung $LG \longrightarrow G$ hier nicht zu erreichen, wegen der geringen Flüchtigkeit des Salzes.)

Man sieht leicht in der Fig. 119, dafs der Temperaturabstand zwischen Verschwinden und Wiedererscheinen der flüssigen Phase im Gebiete $f_3 f_4 nm$ bei gleichem Volum mit dem Gehalt an B und bei gleichem Gehalt mit dem Volum[1]) wächst. In Centnerszwers Versuchen tritt jedoch keins von beiden deutlich hervor.

Bei obigen Betrachtungen wurde von der Voraussetzung ausgegangen, dafs der eutektische Punkt des binären Systems sehr nahe an der A-Achse lag. Wenn dies nicht der Fall ist, kann die Reihe der Umwandlungen bei konstantem Volum in Phasenkomplexen, worin die feste Komponente B auftritt, sehr eingeschränkt werden. Wenn z. B. der Dampf im eutektischen Punkt zur rechten Seite des Punktes f_2 in Fig. 119 liegt, verschwindet die Möglichkeit der retrograden Erscheinung[2]) und damit ein Teil der Umwandlungsreihen 1 bis 9, S. 366. Es wäre leicht, durch eine neue Figur die in solchem Fall möglichen Umwandlungen abzuleiten.

Ebenso läfst sich das thun für die nicht besprochenen Umwandlungen bei konstantem Volum bei gröfserem Gehalt an A,

---

[1]) Letzteres stimmt mit dem Verhalten bei konstantem Druck, wo der genannte Temperaturabstand bei geringem Druck auch am gröfsten war. — [2]) Bei konstantem Druck hört diese Möglichkeit auf, wenn der eutektische Punkt sich vorbei einem eventuellen Maximum in der Kurve des Dreiphasendruckes befindet. Bei konstantem Volum liegt jedoch die Grenze nicht beim Minimumvolum des gesättigten Dampfes (niedrigster Punkt der Kurve $f f_2 b$), sondern noch ein wenig früher bei f_2.

wo diese Komponente als feste Phase auftritt[1]), und für solche niedrige Temperaturen, bei denen keine Flüssigkeit besteht. Diese Betrachtungen würden sich an die (S. 148 u. ff.) bereits gegebenen Darlegungen anschliefsen und das Bild der Umwandlungen bei konstantem Volum vervollständigen, dafs bis jetzt nur teilweise ausgearbeitet ist.

IV. Umwandlungen in der kritischen Gegend.

In den Abschnitten I bis III dieses Paragraphen haben wir t, x-Schnitte der Raumfigur besprochen für Drucke, welche niedriger waren als die kritischen Drucke der Lösungen. Wenn wir uns jetzt zu den Umwandlungen in der kritischen Gegend wenden, so erinnern wir zuerst daran, dafs in § 2, IV, insbesondere S. 88 u. ff. bemerkt wurde, wie die kritische Kurve von der kritischen Temperatur C der Komponente A fortwährend zu höheren Temperaturen sich bewegt, wenn die kritische Temperatur D der Komponente B höher liegt als diejenige von A, und es kein Maximum in den p, x-Kurven der flüssigen Gemische beider giebt.

Ist dabei der Unterschied der beiden kritischen Temperaturen bedeutend, so tritt in den kritischen Drucken ein Maximum auf (Fig. 42, S. 88).

Wenn wir jetzt als Komponente B Stoffe betrachten, die wenig flüchtig sind, hoch gelegene Schmelzpunkte und um so mehr hohe kritische Temperaturen aufweisen, so ist für solche Systeme die beschriebene Sachlage ganz sicher vorliegend.

Weil nun die Schmelzkurve der Komponente A sich von deren Schmelzpunkt zu niedrigeren Temperaturen ausdehnt, so können erstens kritische Erscheinungen niemals an Lösungen, die neben festem A bestehen, zur Beobachtung kommen.

Anders steht die Sache mit der Komponente B. Wenn ihr Schmelzpunkt auch niedriger liegt als die kritische Temperatur von A, so existieren Lösungen neben festem B auch nur bei

[1]) Bei den Umwandlungen, woran festes A teilnimmt, kommen keine retrograden Erscheinungen vor.

Temperaturen, bei denen noch von keinen kritischen Erscheinungen die Rede ist.

Wenn dagegen der Schmelzpunkt von B höher liegt als die kritische Temperatur von A, können je nach Umständen kritische Erscheinungen entweder nur an ungesättigten oder auch an gesättigten (in Bezug auf B) Lösungen auftreten. Wir besprechen beide nacheinander.

1. Kritische Erscheinungen treten nur auf an ungesättigten Lösungen.

a) Kritische Temperaturen bei Lösungen schwer flüchtiger Stoffe. Damit die kritischen Erscheinungen nur an ungesättigten Lösungen auftreten, ist es nötig, dafs bei jeder Temperatur, oberhalb der kritischen von A, die an B gesättigte Lösung konzentrierter sei als diejenige, für welche diese Temperatur die kritische ist. Je gröfser daher bereits bei der kritischen Temperatur von A die Löslichkeit von B ist, desto leichter wird sich dieser Umstand realisieren. Andererseits wird es auch abhängen vom Betrag der Erhöhung, welche die kritische Temperatur von A durch Zusatz von B erfährt. Darüber sind unsere Kenntnisse aber sehr dürftig.

Die Untersuchungen über kritische Temperaturen von Gemischen, die oben bereits angeführt wurden (S. 84 u. ff.), bezogen sich alle auf solche, bei denen die Flüchtigkeit der beiden Komponenten nicht sehr stark verschieden war. Bei den Lösungen schwer flüchtiger Stoffe, welche wir jetzt betrachten, ist erst vor kurzem mit der Bestimmung kritischer Temperaturen ein Anfang gemacht, und dieselben beziehen sich nur auf verdünnte Lösungen von nicht viel mehr als 1 Mol.-Proz. Gehalt an B.

Es sind die Versuche von Centnerszwer[1]) an Lösungen in flüssigem SO_2 oder NH_3, deren kritische Temperaturen, wie nach der Theorie zu erwarten, durch Zusatz von allerlei schwer flüchtigen organischen Substanzen sich erhöhten. Darunter waren sowohl solche, deren Schmelzpunkt niedriger, als andere, deren

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 46, 447 (1903). Es findet sich dort eine gute Übersicht der Litteratur.

Schmelzpunkt höher lag wie die kritische Temperatur der Lösungsmittel. Die Zunahme erwies sich bei Gehalten bis etwa 1 Mol.-Proz. proportional dem Gehalt und war bei den sehr wenig flüchtigen Stoffen auch nahe übereinstimmend. Die Erhöhung pro Mol.-Proz. betrug dafür:

bei SO_2 : 11,3°,
„ NH_3 : 13,0°.

Der Unterschied ist also bei diesen Lösungsmitteln sehr klein. Van 't Hoff[1]) versuchte dafür ein Annäherungsgesetz abzuleiten und fand dafür die Beziehung:

$$\Delta T = 0{,}03\ T_K,$$

worin T_K die (absolute) kritische Temperatur des Lösungsmittels und ΔT die Erhöhung desselben durch 1 Mol.-Proz. des Zusatzes. Die Ableitung der Regel erscheint mir sehr unsicher. Nach derselben wäre ΔT für SO_2 und NH_3 darum nahezu gleich, weil die T_K-Werte sehr nahe übereinstimmen (429.6° und 403,6°).

Jedenfalls gilt eine derartige Annäherungsregel nur für sehr verdünnte Lösungen und setzt daher nicht in den Stand, die Lage der kritischen Kurve für grofse Konzentrationen vorherzusagen.

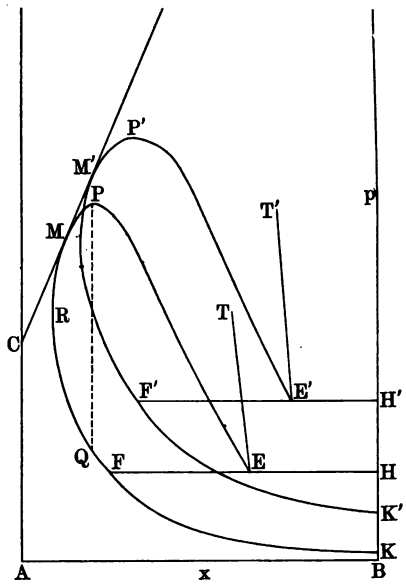
So viel scheint jedoch gewifs, dafs die kritische Temperatur von Lösungen einer wenig flüchtigen Substanz B sehr stark mit der Konzentration derselben ansteigt. Daher entsteht die Möglichkeit, dafs für viele Stoffe B, deren Schmelzpunkte höher liegen wie die kritische Temperatur von A, dennoch die mit festem B koexistierenden Lösungen mehr B enthalten als die Lösung, für welche diese Temperatur die kritische ist, daher die kritische Erscheinung nur an ungesättigten Lösungen zur Beobachtung kommt. Dafür sind bereits bei den älteren Versuchen Beispiele gefunden. Solche Lösungen scheiden dann den gelösten Körper beim Überschreiten der kritischen Temperatur nicht aus. Am deutlichsten war das, wenn dieser Stoff gefärbt war, wie in dem Versuche von Hannay und Hogarth mit einer Lösung von Kobaltchlorid in Alkohol, oder von Cailletet und Colardeau mit einer solchen von Jod in CO_2 (s. bei Centnerszwer).

[1]) Chem. Weekblad 1903. S. 93.

b) Gestalt der p, x-Schnitte der Raumfigur. Dieses erhellt am besten bei der Betrachtung der Gestalt, welche die p, x-Schnitte der Raumfigur in solchem Falle oberhalb der kritischen Temperatur von A aufweisen. Ein derartiger Schnitt ist bereits früher (Fig. 59, S. 116) gegeben. Wenn jedoch die Flüchtigkeit der Komponente B noch sehr klein ist bei der kritischen Temperatur von A, dessen Dampfdruck daselbst etwa 50 bis 100 Atm. betragen kann, so wird (siehe S. 31 und Fig. 10) die Dampfkurve noch vielmehr und über eine gröfsere Strecke sich der A-Achse nähern, wie in Fig. 120 für zwei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur von A angegeben ist.

Der Flüssigkeitszweig PE sowie der Dampfzweig PF, die im kritischen Punkte P sich zu einer Schlinge vereinigen, haben hier eine starke Ausdehnung, weil vorausgesetzt wurde, dafs die an B gesättigte Lösung E bereits sehr konzentriert war. Dadurch ist auch der Dreiphasendruck HB sehr viel kleiner als der kritische Druck im Punkte P. Der gesättigte Dampf F hat jedoch noch einen kleinen Gehalt an B.

Fig. 120.



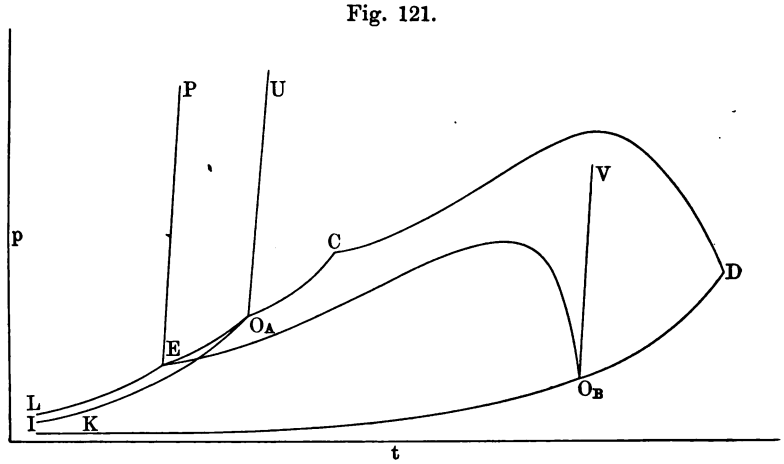
Bei höherer Temperatur werden sich die Punkte P, F und E zur B-Achse hin verschieben, bis F und E daselbst beim Schmelzpunkte von B zusammenfallen. P hat also in der Nähe dieser Schmelztemperatur ganz sicher eine geringere Konzentration als F. In der Nähe der kritischen Temperatur von A kann dieselbe auch zwischen den Konzentrationen von F und E liegen, wenn die Löslichkeit von B daselbst noch sehr gering ist. Oberhalb der Schmelztemperatur von B würde man nichts anderes als eine Reihe von p, x-Schlingen

bekommen, die sich um so mehr einschränken, je mehr sich die Temperatur der kritischen Temperatur von B nähert, wie das bereits in Fig. 47, S. 98 angegeben ist[1]).

Wollte man die jetzt betrachtete Raumfigur durch eine Reihe p, x-Schnitte darstellen, so würde der obere Teil derselben Fig. 47 entsprechen. Zwischen dem Schmelzpunkt von B und der kritischen Temperatur von A (C) werden die Isothermen die Gestalt der Fig. 120 haben, bei noch niedrigeren Temperaturen würde die Raumfigur sich nicht von der früher betrachteten unterscheiden, weil dabei der Schmelzpunkt von B niedriger als die kritische Temperatur von A vorausgesetzt wurde. Nur mufs im jetzigen Fall das Maximum des Dreiphasendruckes sehr stark ausgeprägt sein (S. 366[2]).

Man orientiert sich über die allgemeine Lage der modifizierten Raumfigur am besten durch eine p, t-Projektion der-

Fig. 121.



selben, welche in Fig. 121 zum Ausdruck kommt. Das Charakteristische derselben liegt darin, dafs wohl die Tripelkurve EO_B (man vergleiche mit Fig. 64, S. 130) für die Gleichgewichte von festem B mit L und G sich teilweise oberhalb der kritischen

[1]) Die umhüllende Kurve CMM' ist hier wie dort die Vereinigung der Maximaldruckpunkte der zweiblätterigen Fläche. — [2]) Eine solche Zusammenstellung der p, x-Schnitte ist vor kurzem von Smits gegeben; Versl. Kon. Akad. Amsterdam, Dec. 1903, S. 660 (English, S. 481).

Temperatur C ausdehnt, jedoch gänzlich unterhalb der kritischen Kurve CD liegt. Es ist jetzt CO_AEO_BD das Gebiet der ungesättigten Lösungen neben Dampf und deshalb finden die kritischen Erscheinungen nur an ungesättigten Lösungen statt.

c) Besonderheiten der kritischen Erscheinungen. Die besondere Gestalt, welche die p, x-Schlinge in Fig. 120 infolge der geringen Flüchtigkeit der Komponente B hat, verursacht eine starke Ausdehnung des Gebietes der retrograden Kondensation (S. 83 u. 98). Dasselbe umfafst jetzt die p, x-Werte innerhalb der Kurve QRP und der Geraden PQ. Bei den meisten bis jetzt untersuchten binären Gemischen war ein solches Gebiet sehr klein. Hier ist jedenfalls der Druckunterschied der Punkte Q und P sehr grofs. Smits[1]) hat dies bei Versuchen mit Äther und Anthrachinon bereits konstatieren können, wo die Druckdifferenz mehrere Atmosphären sein kann. Auch die Konzentrationsdifferenz zwischen R und P scheint sehr bedeutend sein zu können.

Dieser Umstand hat eine merkwürdige Folge in Bezug auf die Bestimmung der kritischen Temperatur der Lösungen, welche jedoch leichter an der Hand einer v, x-Figur zu diskutieren ist. In der Fig. 119 ist bereits angenommen, dafs die kritische Temperatur von A passiert wird, nämlich bei derjenigen Temperatur, wofür die Dampf- und Flüssigkeitskurven $f_3 d_3$ und $e_3 c_3$ einander in der A-Achse begegnen. Für die höheren Temperaturen entstehen dadurch kontinuierliche Kurven wie $f_4 P_4 e_4$ und $f_5 P_5 e_5$, worin der kritische Punkt P stets mehr zur B-Achse sich verschiebt.

Nach der Theorie von van der Waals liegt jede Volum-Konzentration-Kurve für eine höhere Temperatur innerhalb einer solchen für eine niedrigere, also ähnlich wie in Fig. 119. In Fig. 122 (a. f. S.) sind nun drei derartige Kurven für nahe aufeinander folgende Temperaturen $t_1 - t_3$ schematisch angegeben. Dabei stimmen die Punkte $EPRQF$ mit den gleichnamigen Punkten der p, x-Kurve (Fig. 120) überein. E und F sind also zwei koexistierende Phasen, Lösung und Dampf, FP ist der Dampf-

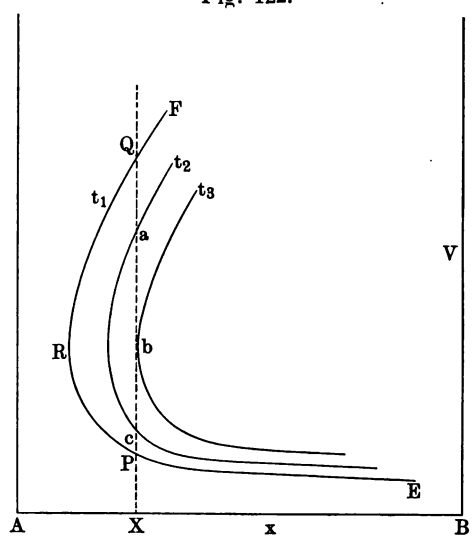
[1]) Siehe S. 391.

zweig, EP der Lösungszweig, P der kritische Punkt, wo beide Phasen einander gleich werden.

Für eine Konzentration $x = AX$ an B ist also die Temperatur t_1 die kritische, es wird deshalb beim Erhitzen der Meniskus etwa in der Mitte des Rohres verschwinden, wenn das gebotene Volum pro Molekel des Gemisches gleich PX ist. Während nun aber bei reinen Stoffen die Flüssigkeit bei tieferer Temperatur als die kritische unten im Rohr verschwindet, oder der Dampf oben im Rohr, wenn das Volum gröfser oder kleiner ist als das kritische, so ist die Sachlage hier komplizierter.

Ist das Volum geringer als PX, so würde der darstellende Punkt bereits bei etwas niedrigerer Temperatur als t_1 unterhalb des Lösungszweiges der betreffenden Kurve kommen (die links von der Kurve für t_1 gelegen ist) und deshalb bei dieser niedrigeren Temperatur der Dampf (oben im Rohr) verschwinden. Je gröfser der Volumunterschied, desto gröfser auch die Abweichung der Temperatur, wobei das zweiphasige Gebilde verschwindet, von der kritischen.

Fig. 122.



Ist das Volum des Gemisches umgekehrt gröfser als QX, so überschreitet der darstellende Punkt bereits bei niedrigerer Temperatur als t_1 den Dampfzweig der betreffenden Kurve, und es verschwindet also bei niedrigerer Temperatur (unten im Rohr) die Flüssigkeit.

Lassen wir jetzt das Volum abnehmen, so steigt die Temperatur, wobei die Flüssigkeit verschwindet. Ist das Volum gleich QX, so ist dies der Fall eben bei der kritischen Temperatur t_1

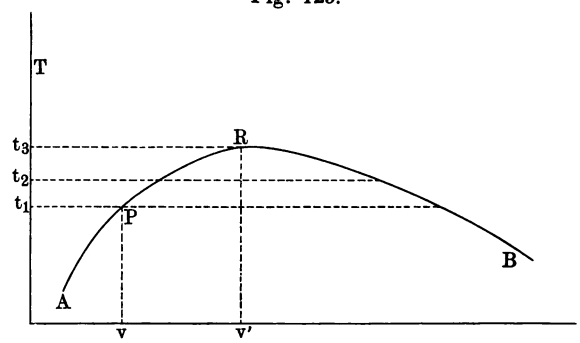
des Gemisches; die Erscheinung ist jedoch nicht die kritische, weil die Flüssigkeit graduell verschwunden ist und nur die allerletzte Quantität derselben bei t_1.

Wird das Volum des Gemisches noch kleiner genommen, z. B. aX, so findet die Überschreitung des Dampfzweiges und also das Verschwinden der letzten Flüssigkeit bei der Temperatur t_2 statt, also höher als die kritische. Bei noch geringerem Volum steigt diese Temperatur bis zu derjenigen (t_3), wobei das untersuchte Gemisch ein Volum bX einnimmt, gleich dem Volum im kritischen Berührungspunkt R_3 der Kurve für t_3.

Bei noch kleinerem Volum, z. B. cX, überschreitet wieder der Punkt die Kurve für t_2 (und wieder den Dampfzweig); deshalb ist die Temperatur des Verschwindens der Flüssigkeit gesunken. Dies dauert fort bis zu einem Volum PX, wobei die wahre kritische Erscheinung auftritt. Stellt man die Abhängigkeit der Temperatur des Verschwindens des Zweiphasengebildes vom Volum graphisch dar, so bekommt man also eine Figur wie Fig. 123. Ist das Volum kleiner als das kritische Volum V, so verschwindet der Dampf bei einer Temperatur, die von A bis P steigt, je gröfser das Volum.

Bei P ist die kritische Temperatur t_1 des Gemisches erreicht und es tritt die kritische Erscheinung ein. Ist das Volum gröfser,

Fig. 123.



so verschwindet die Flüssigkeit; die Temperatur, wobei das stattfindet, steigt zuerst bei Zunahme des Volums bis V_1, nimmt bei weiterer Zunahme wieder ab. Zwischen der kritischen Tem-

peratur t_1 und der Maximumtemperatur t_3 giebt es daher zwei Volumina, mit denen die Flüssigkeit bei derselben Temperatur verschwindet.

Diese besondere Folge der eigenartigen Form der v, x-Kurven ist von Centnerszwer[1]) an Gemischen aus SO_2 mit Naphtalin, Anthracen und Triphenylmethan konstatiert. Bei diesen Gemischen, zumal den beiden letzteren, deren zweite Komponente sehr wenig flüchtig ist, war der Unterschied zwischen t_1 und t_3 sehr bedeutend, 10° und mehr. Er schien bei zunehmendem Gehalt an diesen Komponenten gröfser zu werden. Der Maximumpunkt wurde in vielen Fällen jedoch nicht erreicht. Centnerszwer giebt nicht das Volum pro Molekel des Gemisches, sondern das Verhältnis zwischen dem Volum der Röhre und dem Volum des Gemisches bei gewöhnlicher Temperatur an (Füllungsgrad). Ein gröfserer Füllungsgrad entspricht daher einem kleineren Volum und umgekehrt.

d) Löslichkeit oberhalb der kritischen Temperatur des Lösungsmittels. Quantitative Messungen über Löslichkeiten oberhalb der kritischen Temperatur des Lösungsmittels waren bis vor kurzem nicht ausgeführt. Smits[2]) veröffentlichte die ersten Daten über die Löslichkeit von Anthrachinon in Äther; dieselben kommen jedoch bei den kritischen Erscheinungen gesättigter Lösungen zur Sprache. Kurz nachher gab Centnerszwer[3]) die Resultate einzelner Beobachtungen, gelegentlich seiner Untersuchungen über kritische Temperaturen von Lösungen in SO_2 gesammelt. Er fand für Anthrachinon (Schmelzpunkt 273°) bei der kritischen Temperatur von SO_2 (156°) einen Gehalt von 9,15 Proz. und bei 184° 18,3 Proz. (Gewicht). Die Richtung der Löslichkeitskurve macht wahrscheinlich, dafs die Löslichkeit immer gröfser bleibt als der Gehalt der Lösung, die bei derselben Temperatur die kritische Erscheinung aufweist, so dafs dieses System zum Typus Fig. 121 gehören wird. In einem t, x-Diagramm liegt dann die Löslichkeitskurve EB gänzlich unterhalb der

[1]) Er führte dabei jedoch einen anderen Beweis an, den ich weniger deutlich finde. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 663 (1903). — [3]) Ibid. 9, 800 (1903).

kritischen Kurve CD, wie in der schematischen Fig. 124. Nach Centnerszwer ist dies auch wahrscheinlich bei den Löslichkeitskurven von Anthracen (Smpt. 213°) und Hydrochinon (Smpt. 169°), wiewohl dafür keine Bestimmungen oberhalb der Temperatur C vorliegen.

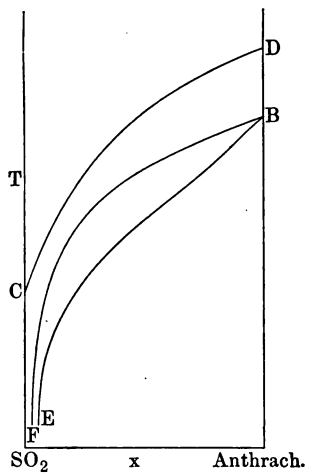
Bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen fand Smits dieselbe Sachlage wie in Fig. 124 bei folgenden Systemen:

Lösungsmittel	Kritische Temperatur	Gelöster Stoff	Schmelzpunkt
Äther	190°	Borneol	198
„	190	Anthracen	213
„	190	p-Oxybenzoësäure	210
Aceton	233	Anthrachinon	273
Äthylacetat	240	„	273

Über die Salze und Wasser, welche zu diesem Typus gehören, siehe beim folgenden Typus (S. 382).

Alle diese Versuche wurden im zugeschmolzenen Röhrchen ausgeführt, indem man die Temperatur bestimmte, wobei die feste Phase gerade aufgelöst war. In diesem Augenblicke hat man dann jedoch neben der Lösung, je nach dem Volum der Röhre, eine gröfsere oder kleinere Quantität Dampf, der ebenso an B gesättigt ist. Da nun die Konzentration der gesättigten Dämpfe in Fig. 124 durch die Kurve FB dargestellt wird, so bestimmt man eigentlich eine mittlere Löslichkeit, die je nach dem Volumverhältnis zwischen Lösung und Dampf im Augenblicke des Verschwindens der festen Phase näher an einem Punkte von EB oder von FB liegt.

Fig. 124.



Es wäre im allgemeinen eine äufserst schwierige Sache, die Totalkonzentration der Mischung und das Volum des Röhrchens

so zu wählen, dafs in demselben Augenblicke die feste Substanz und entweder der Dampf oder die flüssige Phase verschwindet; sonst würde es so gelingen, die Konzentration der gesättigten Lösung und des gesättigten Dampfes gesondert zu bestimmen.

Centnerszwer bemerkt noch, dafs eine Bestimmung dieser Gröfsen möglich wäre, wenn man die Löslichkeitskurven für verschiedene Füllungsgrade bestimmte (welche sich also zwischen BE und BF ausdehnen würden) und daneben auch die t, x-Kurven für das Verschwinden der Lösung oder des Dampfes bei denselben Füllungsgraden. Die Schnittpunkte einer Löslichkeitskurve mit einer dieser beiden vom gleichen Füllungsgrad würde dann die t, x-Werte für gesättigten Dampf bezw. Lösung darstellen. Es erhellt aber sofort, dafs dies praktisch auch nur annähernd ausführbar ist. Eine genaue Bestimmung wird nur möglich sein, wenn man in eine Cailletet-Röhre eine bestimmte Mischung bringt und nun das Volum derart ändert, dafs bei der Temperatur des Verschwindens der festen Phase auch eine der beiden anderen verschwindet.

2. Kritische Erscheinungen treten auch an gesättigten Lösungen auf.

a) Bedingungen und Erscheinungen. Ist der Schmelzpunkt der Komponente B nur wenig höher als die kritische Temperatur von A, so ist notwendig die Löslichkeit bei der kritischen Temperatur bereits so grofs, dafs bei allen folgenden Temperaturen die gesättigte Lösung und der gesättigte Dampf eine gröfsere Konzentration an B aufweisen als diejenige, wofür bei derselben Temperatur die kritische Erscheinung möglich ist.

Wählt man dagegen für die Komponente B Stoffe mit viel höherem Schmelzpunkt, so wird im allgemeinen deren Löslichkeit bei der kritischen Temperatur von A gering sein; es bleibt dann gleichwohl noch die Möglichkeit bestehen, dafs die Konzentration von gesättigtem Dampf und gesättigter Lösung stärker mit der Temperatur zunimmt als die Konzentration der kritischen Lösung, und letztere also immer ungesättigt bleibt.

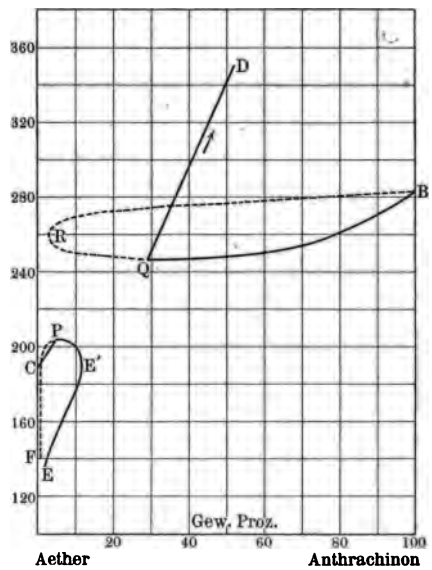
Es ist aber wahrscheinlich, dafs bei genügend hohem Schmelzpunkt von B die Sättigungskurven EB und FB, Fig. 124, ober-

halb der kritischen Temperatur C noch einen so kleinen Gehalt an B aufweisen, dafs daraus eine Begegnung mit der kritischen Kurve CD hervorgeht. Es wäre dann die kritische Temperatur einer gesättigten Lösung vorhanden.

Da es sich erwarten liefs, dafs die gehörige Umbildung der in diesem Heft entwickelten Raumfigur eine vollständige Erklärung der dann auftretenden Erscheinungen ermöglichen würde, veranlafste ich Smits[1]) zu einer Untersuchung. Er fand ein gutes Beispiel im System Äther + Anthrachinon, welche bezw. die Komponenten A und B bilden.

Durch eine Reihe Bestimmungen der Temperaturen, wobei in Mischungen wachsender Konzentration an Anthrachinon dasselbe als feste Phase verschwand, und zweitens der kritischen Temperaturen derselben, erhielt er folgende t, x-Figur (Fig. 125). Die Bestimmungen wurden zuerst in zugeschmolzenen Röhrchen ausgeführt, die unter fortwährendem Schütteln langsam erhitzt wurden, später genauer in einer erhitzten Cailletet-Röhre wiederholt.

Fig. 125.



Es stellte sich nun heraus, dafs die Lösungskurve EB aus Fig. 124 jetzt in zwei Stücke $EE'P$ und QB zerlegt war.

Es findet also eine zweifache Begegnung dieser Kurve mit der kritischen in P und Q statt. CP ist der untere, QD der obere Teil der kritischen Kurve, fortlaufend bis zu der unbe-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 663 (1903); Kon. Akad. Wet. Amsterdam, Okt. u. Dezbr. 1903, S. 335 u. 660 (Englisch, S. 171 u. 484); Juni 1904.

kannten und vielleicht — wegen vorher eintretender Zersetzung — auch unerreichbaren kritischen Temperatur von Anthrachinon. Die Punkte P und Q haben folgende Werte:

	p	t	x = Gew.-Proz. Anthrachinon
P	43 Atm.	203°	4
Q	64 „	247	29

Die beobachteten Erscheinungen sind nach der Konzentration an Anthrachinon folgendermafsen unterschieden. Unterhalb 4 Proz. durchläuft man mit der gesättigten Lösung einen Teil von EP und erreicht bei einer bestimmten Temperatur auf EP die völlige Auflösung des Anthrachinons. Nachher wird im senkrecht darüber gelegenen Punkte von CP die kritische Temperatur der Mischung erreicht. Bis zu 4 Proz. treten diese Temperaturen, ebenso wie im vorigen Fall, nur an ungesättigten Lösungen auf.

Oberhalb 4 Proz. ist das Verhalten ein wenig verwickelt durch den Umstand, dafs ein Teil der Lösungskurve ($E'P$) rückläufig ist; E' liegt sogar bei 12 Proz. Daher bleibt bei Erhitzung die Lösung nur dauernd gesättigt, wenn dieselbe wenigstens 12 Proz. enthält; sonst wird dieselbe zeitweilig ungesättigt. Alle Lösungen mit 4 Proz. und mehr Anthrachinon langen schliefslich in P an. Hier ist die kritische Temperatur der gesättigten Lösung erreicht, deshalb bleibt bei weitererer Erhitzung neben festem Anthrachinon nur noch eine Dampfphase übrig. Oberhalb einer bestimmten Temperatur (abhängig vom Totalvolum der Mischung) wird auch die feste Phase verschwunden sein. Dieser Teil der Erscheinungen kann jedoch in Fig. 125 nicht abgelesen werden.

Für Mischungen oberhalb 29 Proz. Anthrachinon gilt zuerst dieselbe Reihenfolge. Nur bleibt hier bis 247° noch stets ein Teil der festen Phase übrig. Bei 247° kann aufs neue eine flüssige Phase Q auftreten, die bei höherer Temperatur stets mehr festes Anthrachinon auflöst, bis dasselbe bei einem bestimmten Punkt von QB verschwunden ist. Für 50 Proz. z. B. ist dies 248°. Steigern wir jetzt die Temperatur noch weiter, so gehen wir vertikal aufwärts durch das Gebiet der ungesättigten Lösungen und erreichen bei 345° die kritische Temperatur derselben. Je

gröfser die Konzentration an Anthrachinon, je mehr liegen diese beiden Punkte auseinander. Bei Q dagegen fallen sie zusammen. Die Lösung, welche bei 247° entsteht, verschwindet unmittelbar nachher wieder. Der Punkt Q ist also ein kritischer Punkt sehr besonderer Natur.

Hauptunterschied dieses Falles vom vorigen ist also:

1. Dafs nur für einen Teil der Konzentrationen kritische Temperaturen ungesättigter Lösungen existieren;

2. dafs dieser Teil aus zwei Reihen besteht, die nicht aneinander anschliefsen (0 bis 4 und 29 bis 100 Proz.);

3. dafs diese Reihen getrennt sind durch die Punkte P und Q, welche kritische Temperaturen gesättigter Lösungen darstellen;

4. dafs für die Reihe der Konzentrationen zwischen 4 und 100 Proz. keine flüssige Phase neben Dampf zwischen P und Q möglich ist.

Die geschilderten Erscheinungen gelten nur, wenn man das Volum derart wählt, dafs der Dampfraum sehr klein ist, daher sein Gehalt an Anthrachinon vernachlässigt werden kann. Zur genauen Kenntnis der Erscheinungen ist jedoch auch die Kurve für die an festem Anthrachinon gesättigten Dämpfe nötig, die also mit dieser Phase und den gesättigten Lösungen EP und QB koexistieren. Smits bestimmte dieselbe durch Versuche in einer Cailletet-Röhre und fand ebenso zwei Kurventeile: FP und QRB, welche in P und Q kontinuierlich in die Kurven der gesättigten Lösungen übergehen.

Die zweite derselben hat ebenso wie die erste Lösungskurve einen rückläufigen Teil QR, der sehr stark ausgesprochen ist ($R = 3$ Proz.) wegen der geringen Flüchtigkeit des Anthrachinons. Wählt man für die Komponente B also einen Körper mit gröfserer Flüchtigkeit in der Nähe seines Schmelzpunktes, so wird sich dieser rückläufige Teil vermutlich stark einschränken, eventuell fast verschwinden.

Die richtige Deutung der Erscheinungen bei Temperaturänderung, wenn man auch den Dampf in Rechnung zieht, zumal zwischen P und Q, ist in einem t, x-Diagramm unmöglich,

geht dagegen sehr einfach aus einer Betrachtung einer Reihe p, x-Schnitte für aufeinander folgende Temperaturen hervor.

b) Vorkommen dieses Typus. Bevor wir die p, x-Schnitte betrachten, ist jedoch die Frage zu beantworten, wie es mit unserer Kenntnis der Systeme steht, bei denen sich die besprochenen Erscheinungen vorfinden.

Aus den älteren Versuchen (von Hannay und Hogarth) über die Löslichkeit von Salzen in Alkohol ist bereits abzuleiten, dafs die Löslichkeit oberhalb der kritischen Temperatur des Alkohols meistens sehr gering ist, so dafs zu erwarten ist, dafs speciell die hochschmelzenden Salze mit Alkohol zum besprochenen Typus gehören werden. So fanden sie[1]) für die kritische Temperatur des Alkohols 234,3° und der gesättigten Lösung von KJ 235,1°. Die geringe Erhöhung beweist, wie gering die Löslichkeit ist. Der Punkt P liegt hier also sehr nahe an C. Die Existenz eines zweiten kritischen Punktes Q der gesättigten Lösung war damals unbekannt und seine Lage ist es bis jetzt.

Weiter läfst sich erwarten, dafs auch viele Salze mit Wasser zum besprochenen Typus gehören werden. Jedoch ist (vergl. S. 217 u. 226) die Löslichkeit vieler, sogar sehr hochschmelzender Salze bei der kritischen Temperatur des Wassers (370°) bereits so grofs, dafs es wenig wahrscheinlich ist, dafs ihre Löslichkeitskurve die kritische Kurve jemals durchschneiden wird. Dies gilt sogar für Stoffe wie $Ba(NO_3)_2$, $CdBr_2$, NaJ, KJ, KBr, NaBr, KCl und sogar NaCl, deren Schmelzpunkte zwischen 510 und 770° liegen, und deren Lösungskurven nach Etard dennoch wahrscheinlich kontinuierlich bis zu ihrem Schmelzpunkt fortlaufen; sie gehören dann zum vorigen Fall.

Dagegen ist wahrscheinlich, dafs wegen der geringen Löslichkeit von Na_2SO_4 und anderen anhydrischen Sulfaten zweiwertiger Metalle ihre Löslichkeitskurven den kritischen Kurven begegnen. Dasselbe wird wohl bei den Silikaten der Fall sein. Bis jetzt wurde dies jedoch für kein einziges Salz festgestellt; noch weniger die Existenz des zweiten Punktes Q bewiesen, der

[1]) Proc. Roy. Soc. 30. 485 (1880).

hier vielleicht sehr hoch und bei sehr grofsem Druck liegt. Bei Lösungen in Äther hat Smits den Typus gefunden bei Alizarin (Smpt. 290°) und KJ; bei vielen Salzen wurde die Beobachtung durch stattfindende Zersetzung unmöglich.

Weiter liefs ich Herrn Büchner mehrere qualitative Versuche mit flüssiger CO_2 als Lösungsmittel ausführen. Dieses erwies sich sehr ausgezeichnet für Beispiele dieses Typus. Salze wie $CaCO_3$ [1]), Na_2CO_3, KJ, KBr, HgJ_2, organische Stoffe wie Naphtalin, Phenanthren, Harnstoff, Tetramethylammonjodid, Benzamid lösten sich alle so wenig in CO_2, dafs die kritische Temperatur der gesättigten Lösung nur sehr wenig oberhalb 32° sich erhob. Die Lage des zweiten Punktes Q wurde noch nicht festgestellt.

Mit NH_3 als Lösungsmittel ist aus Centnerszwers Versuchen abzuleiten, dafs Anthrachinon zum Typus gehört, denn er [2]) bemerkt beiläufig, dafs bei 2,3 Proz. die Lösung gesättigt ist bei einer kritischen Temperatur, die nur 3,6° höher liegt als diejenige des NH_3.

Mit SO_2 als Lösungsmittel ist durch Versuche von Walden und Centnerszwer [3]) gefunden, dafs manche Salze, z. B. KJ, NaJ, RbJ, sich bei der kritischen Temperatur nur sehr wenig lösen. Dieselben könnten also zum Typus Äther-Anthrachinon gehören. Es hat jedoch die spätere Untersuchung von Centnerszwer [4]) gezeigt, dafs dies beim System SO_2—KJ mit einer Entmischung der Lösung in zwei Schichten zusammengeht. Solche Beispiele gehören nicht hierher, sondern zu der Besprechung der kritischen Erscheinungen zweier flüssigen Phasen (drittes Heft).

Nur mufs bemerkt werden, dafs letztere Erscheinung auch bei vielen der soeben angeführten Systeme vielleicht auftreten könnte, wobei die Existenz des zweiten kritischen Punktes Q noch nicht festgestellt ist, um so mehr, als die Schichtenbildung von Lösungen in der kritischen Gegend bereits von Hannay und

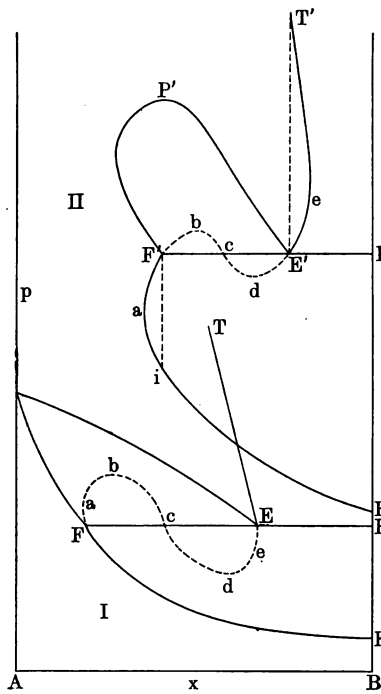
---

[1]) Die Gegenwart von Wasser kann die Löslichkeit sehr vergröfsern. Dölter (l. c. S. 357) konstatierte sogar bedeutende Löslichkeit von wasserhaltigen Silikaten in CO_2. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 46, 464 (1903). — [3]) Ibid. 39, 552 (1902). — [4]) Ibid. 42, 451 (1903).

Hogarth bei Alkohol + $CaCl_2$ beobachtet ist. Auch bei Äther und CO_2 als Lösungsmittel kommt die Erscheinung vor.

c) p, x-Diagramm. Nachdem wir jetzt über die Erscheinungen orientiert sind, wenn die Lösungskurve der Komponente B die kritische Kurve der Lösungen in zwei Punkten P und Q trifft, betrachten wir genauer diese Begegnung und den Zusammenhang der Gleichgewichte jenseits dieser Punkte mit denjenigen zwischen diesen Punkten an der Hand einer Reihe p, x-Schnitte. Nachdem ich dieses in einer Note[1]), der ersten Publikation von Smits hinzugefügt, bereits allgemein angedeutet hatte, wurde van der Waals[2]) dadurch veranlafst, genauer die Gestalt der Kurven für Lösung und Dampf neben der festen Komponente B aus seiner Theorie der binären Gemische abzuleiten. Smits hat, hieran anknüpfend, die Reihe der p, x-Schnitte zusammengestellt. Bei der Ableitung der p, x-Kurven für Lösung und Dampf neben festem B in § 3 wurden beide als zwei gesonderte Kurven betrachtet und ebenso die Flächen VO_BEP für Lösungen und KO_BFL für Dämpfe, welche aus der Zusammenfügung derselben in der Raumfigur entstanden (Tafel I). Wenn man aber bei binären Gemischen an der Kontinuität zwischen Flüssigkeit und Dampf festhält, müssen auch die beiden Kurven

Fig. 126.



[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 666 (1903). — [2]) Kon. Akad. Wet. Amsterdam, Okt. 1903, S. 439 (Engl., S. 230) und Nov. 1903, S. 666 (Engl., S. 357).

(bezw. Flächen) auf kontinuierliche — wenn auch vielleicht auf praktisch nicht realisierbare — Weise zusammenhängen.

Van der Waals kam zu dem Resultat, dafs dieser Zusammenhang in der Weise stattfindet, wie in Fig. 126, I und II, angegeben ist. Fig. I gilt für eine niedrige Temperatur, wobei F und E Dampf und Lösung darstellen, die mit B gesättigt sind, und wo sowohl der Dampfdruck von festem B, BK, als der Dreiphasendruck BH beide noch klein sind.

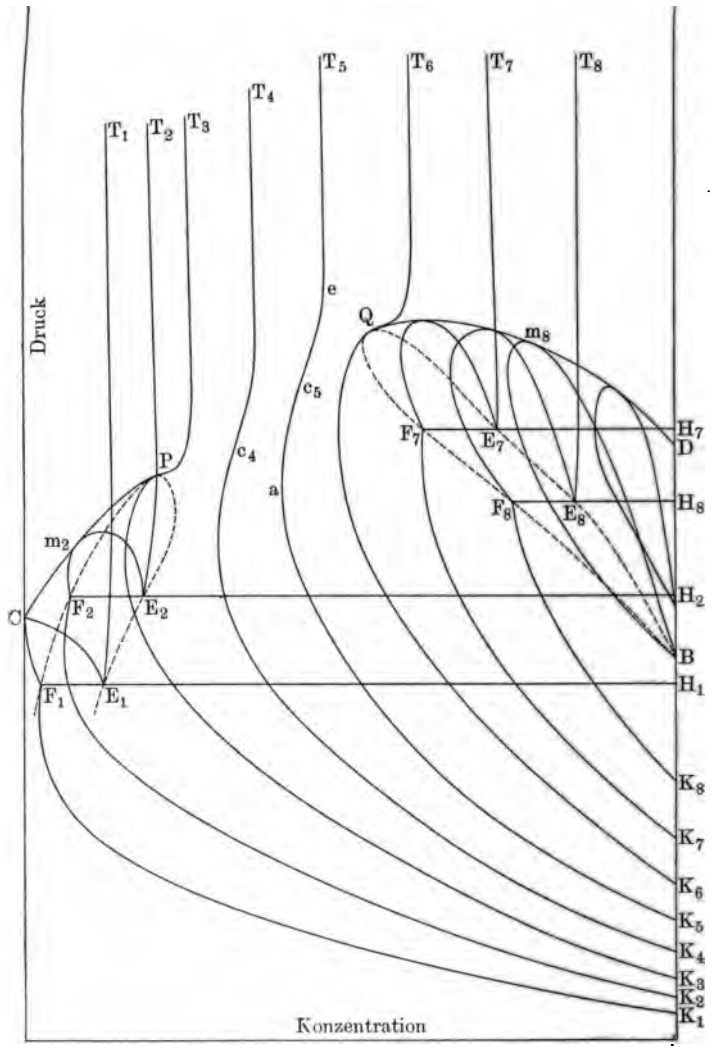
Die Dampfkurve KF und die Lösungskurve ET werden jetzt durch eine theoretische Kurve $FabcdeE$ verbunden, die folgende Merkmale hat: c ist ein Inflexionspunkt, a und e sind zwei Punkte, wo $\frac{dp}{dx} = \infty$ [1]), und b und d solche wo $\frac{dp}{dx} = 0$ ist. In Fig. I liegen alle diese Punkte zwischen F und E.

Bei viel höheren Temperaturen gilt die Fig. II, worin die Punkte F' und E' mehr in die Richtung der B-Achse verschoben sind und der Dreiphasendruck BH' viel gröfser ist als in Fig. I. Dann kommt die Möglichkeit, dafs die Punkte a und e aufserhalb der Linie FE liegen. In der Nähe von und oberhalb der kritischen Temperatur von A ist bei schwer löslichen Stoffen B die Lage II sicher zu erwarten. In Fig. 127 (a. f. S.) sind jetzt in einem p, x-Diagramm die p, x-Figuren für acht aufeinander folgende Temperaturen vereinigt. Die erste gilt für die kritische Temperatur von A; die zweite für eine etwas höhere; derselben ist die Gestalt II aus Fig. 126 gegeben. Bei noch höherer Temperatur nähern sich die Punkte F und E einander stets mehr und schränkt sich die Schlinge $F_2 m_2 E_2$ für die ungesättigten Dämpfe und Lösungen stets mehr ein, bis F und E im Punkte P zusammenfallen [2])

[1]) Ist B eine Komponente, die in fester Form eine geringere Dichte hat als in flüssiger, so fällt der Punkt e weg, weil die Kurve ET rechtsläufig wird. Dies würde vorkommen in Systemen, worin Eis die Komponente B ist. Für die Dampf- und Lösungskurve der festen Komponente A sind beide Punkte a und e abwesend, wenn dieselbe in fester Form die gröfsere Dichte hat, e allein anwesend, wenn die feste Form die geringere Dichte hat. — [2]) Die Konzentration des kritischen Punktes ist bei t_1 zur linken Seite von F_1 gelegen, mufs aber irgendwo zwischen t_1 und t_3 mit derjenigen von F zusammenfallen, weil sie bei t_3 mit F_3 und E_3 identisch wird. Die umhüllende Kurve $C m_2 P$ ist deshalb nicht die kritische Kurve, sondern die M-Kurve (Punkte der Maximumdrucke der zweiblätterigen Fläche).

und zu gleicher Zeit die Schlinge verschwindet, d. h. gesättigte Lösung und Dampf als kritische Phase identisch werden. Bei

Fig. 127.



dieser Temperatur vereinigen sich nun auch die Kurve $K_3 P$ der mit festem B koexistierenden Dämpfe und die Kurve $P T_3$ der damit koexistierenden Lösungen zu einer einzigen Kurve.

Van der Waals zeigte, dafs solches Zusammenfallen derart geschieht, dafs bei dieser Temperatur vom theoretischen Teil $F_1 b c d E_1$ (Fig. 126) der Kurve nur ein Inflexionspunkt P mit horizontaler Tangente übrig bleibt.

Bei noch höherer Temperatur gelten die p, x-Kurven $K_4 T_4$ und $K_5 T_5$. Der Inflexionspunkt (c_4 und c_5) besteht noch, wiewohl die Tangente nicht mehr horizontal ist. Auf diese Weise erhellt, wie bei Erhöhung der Temperatur oberhalb derjenigen des kritischen Punktes P das dreiphasige Gleichgewicht BLG stets in ein zweiphasiges übergeht.

Für die niedrigeren Temperaturen konnte man die Kurven wie FK mit vollem Recht Dampfkurven, diejenigen wie ET Lösungskurven nennen. Sobald diese beiden aber kontinuierlich ineinander übergehen, hat diese Unterscheidung keinen Sinn mehr und van der Waals hat daher die homogene Mischung, die hier neben festem B besteht, fluide Phase genannt.

Weil die Kurve der fluiden Phase sich bei weiterer Temperaturerhöhung zur B-Achse bewegt, werden Punkte, die zuerst rechts von der fluiden Kurve liegen und also Komplexe aus dieser Phase mit festem B darstellen, bei höherer Temperatur zur linken Seite einer fluiden Kurve geraten und dann nur eine homogene fluide Phase bilden.

Ist jedoch die Konzentration gröfser als im Punkte Q, so entsteht oberhalb der dazugehörigen Temperatur wieder die Möglichkeit der Bildung von Lösung neben Dampf, wie durch die p, x-Figuren 6 bis 8 angegeben wird.

Alle diese Dinge lassen sich noch viel besser in einer Raumfigur übersehen, worin die gesamten p, x-Figuren auf einer Temperaturachse hintereinander gestellt werden und demnach eine Reihe Schnitte dieser Raumfigur darstellen.

Die gestrichelten Linien $F_1 F_2 P E_2 E_1$ und $B F_8 F_7 Q E_7 E_8$ der Fig. 127 sind die Projektionen auf der p, x-Ebene von den Dampf- und Flüssigkeitskurven in der Raumfigur, die kontinuierlich ineinander übergehen in P und Q.

Die schematische Fig. 127 ist für den Fall gezeichnet, dafs die Flüchtigkeit der Komponente B nahe bei ihrem Schmelzpunkt

erheblich genug war, daſs die Punkte F und E für gesättigten Dampf und gesättigte Lösung nicht stark voneinander abwichen. Im Beispiel Äther-Anthrachinon — bis jetzt das einzig untersuchte — ist diese Bedingung nicht erfüllt. Daher bekommt die zweite Schlinge hier einen sehr groſsen Umfang, besonders dadurch, daſs die Kurve der gesättigten Dämpfe von Q aus zuerst sehr weit nach links läuft, bevor sie umkehrt (übereinstimmend mit der Dampfkurve QRB in der t, x-Projektion, Fig. 125). In Übereinstimmung hiermit fand Smits auch den fast horizontalen Teil der Kurve $K_6 T_6$ für die fluide Phase, die durch Q geht, sehr stark entwickelt. Dasselbe gilt auch für die zwischen P und Q liegenden Kurven.

Aus der groſsen Ausdehnung der Schlinge $BE_8 E_7 Q F_7 F_8$ nach links folgt zweitens, daſs in diesem Fall in den Gemischen, deren Gehalt an Anthrachinon zwischen demjenigen der Punkte P und Q liegt, bei irgend einer Temperatur oberhalb T_Q aufs neue aus der fluiden Phase ein Gebilde aus Lösung und Dampf entsteht, was für alle diese Gemische bei der Lage wie in Fig. 127 nicht möglich wäre.

Zuletzt sei bemerkt, daſs in der Raumfigur am besten zum Ausdruck gelangt, wie die Fläche für die fluide Phase, welche mit festem B zwischen P und Q koexistiert, in ihrem oberen Teil mit den zwei Teilen der Flüssigkeitsfläche und in ihrem unteren Teil mit den zwei Teilen der Dampffläche jenseits dieser Punkte kontinuierlich zusammenhängt.

d) Andere Schnitte und Projektionen der Raumfigur. Neben den p, x-Schnitten könnte man auch eine Reihe t, x- oder p, t-Schnitte der neuen Raumfigur ableiten und eventuell in einem einzigen Diagramm zusammenstellen. Wir werden hier jetzt nicht auf die vielen Besonderheiten, wodurch sich diese von den früher gegebenen unterscheiden, eingehen. Van der Waals hat bereits gezeigt[1]), daſs die genaue Darstellung der p, t-Schnitte für die beiden Konzentrationen, wo die p, t, x-Fläche für die Gleichgewichte einer fluiden mit einer festen Phase die p, t, x-

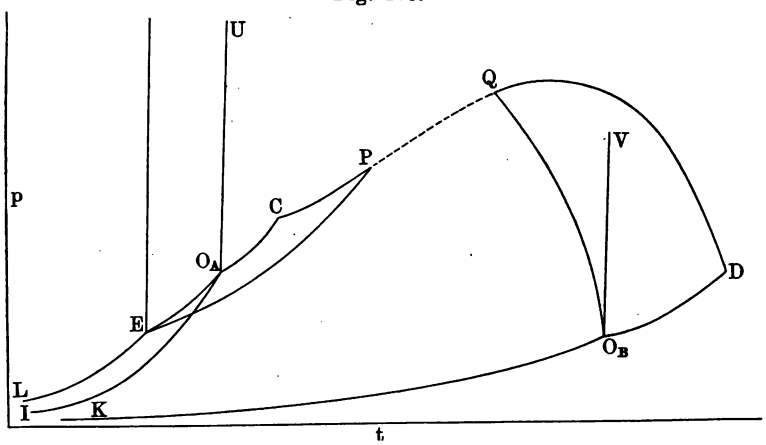
[1]) Kon. Akad. Wet. Amsterdam, Nov. 1903.

Doppelfläche der Gleichgewichte zwischen Lösung und Dampf trifft, sehr verwickelt ist. Nur sei hervorgehoben, dafs als eine notwendige Folge der Gestalt der $(p, x)_t$-Kurven (Fig. 126), auch die $(p, t)_x$-Kurven für Lösung und Dampf neben festem B, im Gebiete jenseits der beiden kritischen Punkte P und Q auf ähnliche Weise wie die p, x-Kurven durch eine theoretische Schlinge kontinuierlich verbunden sind, und dafs den $(p, t)_x$-Kurven zwischen diesen Punkten auch ähnliche Gestalt wie den $(p, x)_t$-Kurven in Fig. 127 zukommt.

Ähnliche Bemerkungen gelten auch für die t, x-Schnitte [1]).

Es sei zuletzt noch eine p, t-Projektion (Fig. 128) der ganzen Raumfigur gegeben, wodurch am besten hervortritt, wie sie sich von derjenigen unterscheidet, die für den Fall gilt, dafs fluide Phasen wohl neben festem B in der kritischen Gegend bestehen, aber die gesättigten Lösungen niemals als kritische Phase auftreten (Fig. 121, S. 372).

Fig. 128.



Die Dreiphasenkurve für festes B besteht hier aus den zwei gesonderten Teilen EP und QO_B; das Gebiet der ungesättigten

[1]) Daher mufs man sich auch in den t, x-Schnitten der einfachen Raumfigur (Fig. 111 bis 116, S. 333) alle Kurven für koexistierende Lösung und Dampf entweder neben festem A oder neben festem B, durch eine kontinuierliche Schlinge verbunden denken, so z. B. in Fig. 114 VE_1 mit F_1F und F_1F mit EP.

Lösungen und Dämpfe ist dadurch auch in zwei Teile CO_AEP und QO_BD zerlegt.

Die Punkte P und Q sind kritische Endpunkte für die Dreiphasenkurve und weil nach den bisherigen Erfahrungen eine Überschreitung eines kritischen Punktes niemals stattfindet, ist die Möglichkeit einer Fortsetzung der Kurventeile im Gebiete zwischen P und Q ausgeschlossen.

Anders steht es dagegen mit der kritischen Kurve. Die Realisierung des Mittelstückes PQ derselben war bei den vorhergegebenen Betrachtungen nur darum ausgeschlossen, weil wir dabei immer von niedrigeren zu höheren Temperaturen oder Drucken übergingen, also mit einem System arbeiteten, worin von Anfang an die feste Phase B anwesend war. Wenn man aber umgekehrt experimentiert, braucht die Komponente B nicht im Augenblicke, wo dieselbe als feste Phase stabil wird, aufzutreten. Und wenn dieselbe ausbleibt, wird die fluide Phase bei Abkühlung sich auch zwischen P und Q in Lösung und Dampf trennen, sobald sie einen Punkt der kritischen Kurve zwischen P und Q passiert. Die beiden Phasen sind dann aber an festem B übersättigt. Es gelang Smits dies in der Nähe von P zu bestätigen bei Versuchen mit Röhrchen, welche rasch gekühlt werden konnten. Die kritische Erscheinung trat zuerst beim Abkühlen ein; als darauf die feste Phase plötzlich auftrat, verschwand die Lösung; bei weiterer Abkühlung kehrte dieselbe zurück, jetzt gesättigt.

Es stellt sich zuletzt noch die Frage, welche stabilen Teile der Dreiphasenkurve und der kritischen Kurve übrig bleiben. Im Beispiel Äther-Anthrachinon hat Smits bereits konstatiert, daſs bei steigender Temperatur der Teil EP stets steigt und QO_B stets sinkt. Das Maximum der Kurve ist hier also ausgefallen. In der kritischen Kurve wird es dagegen im Teile QD vorkommen. Bei anderen binären Systemen könnte dies natürlich auch anders sein, abhängig vom gröſseren oder geringeren Umfange der Lücke PQ.

e) Retrograde Erscheinungen. Es sind oben (S. 348, 353 u. 367) bereits retrograde Erscheinungen besprochen, welche bei konstanter Temperatur, konstantem Druck oder Volum in den Phasenkomplexen mit festem B auftreten können. Dieselben

galten sowohl bei der gewöhnlichen Form der Raumfigur als für den Fall, dafs die an B gesättigten Lösungen sich oberhalb der kritischen Temperatur von A ausdehnten.

Es können jedoch noch andere retrograde Erscheinungen vorkommen, indem die feste Phase unter Umständen analog denen, wobei sie sonst aus Dampf oder Lösung entsteht, jetzt verschwindet; wir wollen dieselben daher **retrograde Erstarrung** nennen. Sie folgern sich aus der besonderen Gestalt, welche die p, x-Kurven für die Koexistenz von einer oder zwei fluiden Phasen neben festem B in der kritischen Gegend aufweisen können.

Betrachten wir zuerst Fig. 126, II. Zwischen den Konzentrationen, welche dem Punkte a und der Vertikallinie $F_1 i$ entsprechen, ist unterhalb ai nur Dampf anwesend, im Gebiete $F_1 ai$ Dampf neben festem B, oberhalb aF_1 wieder allein Dampf. Wir haben also die Reihenfolge der Zustände

$$G, \quad B + G, \quad G$$

und es verschwindet bei Drucksteigerung wieder allmählich die feste Phase, die zuerst entstanden war. Smits hat diese Erscheinung bei der Fortsetzung seiner Versuche an Äther-Anthrachinon bei Temperaturen wenig oberhalb des Punktes Q, z. B. bei 250°, sehr deutlich konstatieren können und damit einen Beweis für die von van der Waals abgeleitete Gestalt der Dampfkurve gebracht. Bei weiterer Temperaturerhöhung tritt diese Erscheinung wieder in den Hintergrund, und dagegen die retrograde Kondensation, wegen der stärkeren Entwickelung der Ausbuchtung in der Dampfkurve $F_1 P_1$, in den Vordergrund. Bei 270° betrug z. B. der Druck in F_1 28 Atm. und im senkrecht darüber gelegenen Punkte der Kurve 76 Atm.

Ebenso könnte, wenn die Ausbiegung bei e auf der Lösungskurve $E_1 e T'$ ausgesprochen genug ist, zwischen den Konzentrationen von e und E' die Reihenfolge

$$B + L, \quad L, \quad B + L,$$

auftreten. Dieselbe ist noch nicht konstatiert. Beim System Äther-Anthrachinon war bei Temperaturen niedriger als T_P die Kurve ET ganz rechtsläufig (das Anthrachinon soll demnach unter Volumverkleinerung in Lösung gehen). Umgekehrt war bei Temperaturen oberhalb T_Q die ganze Kurve ET linksläufig.

Zwischen den beiden kritischen Temperaturen gesättigter Lösungen (siehe die Kurve für die Temperatur t_5 in Fig. 127) würden beide Erscheinungen zusammenfliefsen und für Konzentrationen zwischen a und e die Reihenfolge folgender Zustände auftreten, worin F die fluide Phase darstellt:

$$F, \quad B + F, \quad F, \quad B + F.$$

Smits hat bis jetzt nur die Bildung und das Verschwinden der festen Phase B bei Kompression beobachten können, weil auch hier noch der Teil eT rechtsläufig war.

Ähnliche retrograde Erscheinungen müssen natürlich auch bei Temperaturänderung unter konstantem Druck beobachtbar sein.

f) Umwandlungen bei konstantem Volum. Es wäre schliefslich erwünscht, auch noch diese Umwandlungen zu betrachten, weil dieselben erlauben, die Reihe der Erscheinungen beim Erhitzen eines Gemisches bestimmter Konzentration in zugeschmolzener Röhre zu verfolgen. Smits[1]) hat auch bereits dafür ein v, x-Diagramm entworfen. Es zeigt sich aber, dafs viele Besonderheiten nur bei genauer Kenntnis der Volumverhältnisse abgeleitet werden können und dazu fehlen jetzt noch genügende Daten.

Daher wollen wir uns auf die qualitativen Änderungen beschränken, die in dem v, x-Diagramm Fig. 119 (welches S. 362 und 373 beschrieben wurde) anzubringen sind, damit dasselbe dem jetzigen Fall entspreche.

Hauptsache ist dabei natürlich, dafs sowohl die v, x-Kurve fb für die Dämpfe, wie die Kurve ea für die Lösungen neben festem B beide in der Mitte unterbrochen sind, dafs jedoch ihre Teile sich gegenseitig (Fig. 129) zur linken Seite in einem Punkte P und zur rechten Seite in einem Punkte Q kontinuierlich vereinigen, welche Volum und Konzentration der beiden kritischen fluiden Phasen darstellen, die mit festem B koexistieren.

In zweiter Linie folgt aus der Kontinuität der Dampf- und Lösungskurve, die mit festem B koexistieren, dafs auch die v, x-Kurven wie kf und el durch eine theoretische Schlinge verbunden werden können. Wie Smits aus den Formeln von van

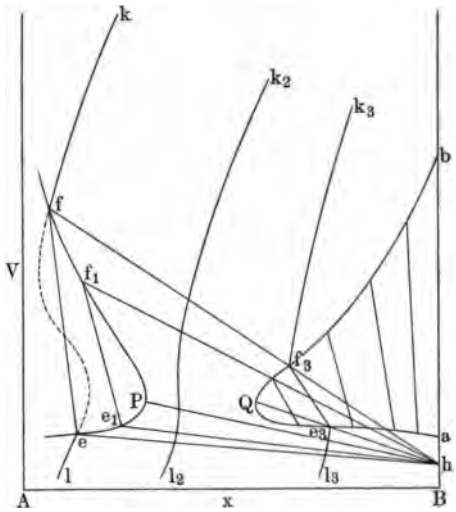
[1]) Kon. Akad. Wet. Amsterdam, Dec. 1903 und Archiv. Néerl. (2) 9, 251 (1904).

der Waals ableiten konnte, hat diese Kurve zwei vertikale Tangenten in Punkten, welche mit den Punkten a und e der p, x-Kurven in Fig. 126, II übereinstimmen. Eventuell können diese Punkte auch hier bereits in den realisierbaren Teilen kf und el der Kurven auftreten.

Zwischen P und Q wird die Kontinuierlichkeit der Kurventeile kf und el vollständig, wie in der Kurve $k_2 l_2$.

Bei steigender Temperatur schränkt sich jetzt das Dreiphasendreieck feh successive bis zu einer Linie Ph ein. Für alle hierauf befindlichen v, x-Werte wird der kritische Punkt P neben festem B erreicht. Für v, x-Werte auf einer höher (niedriger) gelegenen Geraden, wie $f_1 h$ ($e_1 h$), verschwindet die Lösung (der Dampf) bereits bei einer niedrigeren Temperatur.

Fig. 129.



Für alle v, x-Werte zwischen P und Q verschwindet die feste Phase bei derjenigen Temperatur, wo der Punkt zur linken Seite der dafür geltenden Kurve $k_2 l_2$ der fluiden Phase zu liegen kommt.

Oberhalb der Temperatur des Punktes Q kommt das Dreiphasendreieck zurück. Für alle v, x-Werte auf der Linie Qh kommen die beiden fluiden Phasen neben festem B beim kritischen Punkte Q zurück. Für alle v, x-Werte auf einer höher (niedriger) gelegenen Geraden, wie $f_3 h$ ($e_3 h$), kommt die Bildung zweier fluiden Phasen erst bei einer höheren Temperatur zurück.

Nur wenn der Punkt Q[1]) auf der Linie Ph sich befindet, was

[1]) Nach Smits liegt bei Äther-Anthrachinon die Linie Qh niedriger wie Ph.

im allgemeinen nicht der Fall sein wird, bestände die Möglichkeit, dafs für die v, x-Werte auf Qh sowohl der erste als der zweite kritische Punkt erreichbar wäre.

V. Gleichgewichte einer festen Komponente mit Lösung bei höheren Drucken.

Nachdem in den Abschnitten I bis III dieses Paragraphen die t, x-Schnitte der Raumfigur bei niedrigen Drucken und in IV die Gleichgewichte mit festen Phasen in der kritischen Gegend zur Besprechung gekommen sind, bleiben jetzt noch die Gleichgewichte der einzelnen und der beiden festen Komponenten mit Lösung bei höheren Drucken zur Besprechung übrig. In diesem Abschnitt besprechen wir die allgemeine Gestalt der Flächen für die mit festem A oder festem B koexistierenden Lösungen. Erstere wird nach Tafel I durch PEO_AU, letztere durch PEO_BV dargestellt.

1. Die unterschiedenen Schnitte der Lösungsflächen.

a) Die t, x-Kurven. Man kann die Gestalt einer Lösungsfläche wieder durch eine Reihe Schnitte parallel zu einer der Achsen der Raumfigur darstellen. Als solche wären in erster Linie die t, x-Kurven zu nehmen, und man könnte eine Reihe Lösungskurven bei steigenden Drucken studieren und aus diesen t, x-Schnitten die Flächen zusammensetzen.

Eine solche Untersuchung wäre am besten auszuführen, indem man in eine Cailletetsche Röhre Lösungen verschiedener Konzentration brächte und bei einer Reihe von steigenden Drucken die Temperatur bestimmte, wobei die letzte Spur der einen oder anderen festen Komponente verschwindet. Die gröfste Schwierigkeit besteht dann wohl darin, die Temperatur, wobei die letzten krystallisierten Teilchen verschwinden, genau zu bestimmen. Grofse Genauigkeit wäre hierbei wohl nur durch Anbringen eines elektromagnetisch-bewegten Rührstäbchens in der Röhre zu erlangen.

Es liegen bis jetzt nur einige wenige Versuche von Hulett[1]) vor, der die Schmelztemperaturen von Toluidin, Benzol und

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 28, 649 (1899). Seine Beobachtungen an fliefsenden Krystallen besprechen wir später, weil sie zur Kategorie der Mischkrystalle gehören.

Kampher bei geringer Beimischung anderer Stoffe bis zu Drucken von 300 Atm. auf diese Weise bestimmte, weniger mit obigem Zweck, als zur Berechnung der Schmelzwärme der genannten Stoffe bei höheren Drucken [1]). So fand er für die Schmelzpunkte des Toluidins in Gemischen mit Phenol, wobei die Versuche am weitesten fortgesetzt wurden:

Mol.-Proz. Phenol	Schmelzpunkte	
	1 Atm.	300 Atm.
0	43,73°	51,84°
4,04	41,59	49,47
7,38	39,77	47,40
22,15	29,20	36,05

Konstruiert man die Schmelzkurven, so sieht man, dafs sie nahezu parallel laufen; bei 300 Atm. sinkt der Schmelzpunkt ein wenig rascher.

b) Die p, t-Kurven. Bei der beschriebenen Untersuchungsmethode ist es wohl am geeignetsten, für jede Lösung nacheinander bei einer Reihe von Drucken die Temperatur der vollendeten Schmelzung zu bestimmen. Das erste Resultat der Versuche ist dann eigentlich nicht eine Reihe t, x-Kurven bei steigenden Drucken, sondern eine Reihe p, t-Kurven für wechselnde Konzentrationen. Dafs aus einer Reihe solcher Kurven, anfangend mit den Schmelzkurven der reinen Komponenten, ihre Lösungsflächen aufgebaut werden können, wurde oben (S. 121) bereits bemerkt.

Daselbst wurde auch gezeigt, wie die Formel

$$T\frac{dp}{dt} = \frac{Q}{dV} \quad \cdots\cdots\cdots \quad (19)$$

auf alle p, t-Kurven anwendbar ist, wenn man nur für Q und dV die Energie- und Volumänderung beim Übergang einer unendlich kleinen Menge der festen Komponente in die betrachtete Lösung nimmt. Die Werte für Q sind aber bei höheren Drucken sehr schwierig zu bestimmen und viel besser aus (19) abzuleiten,

[1]) Siehe erstes Heft, S. 90.

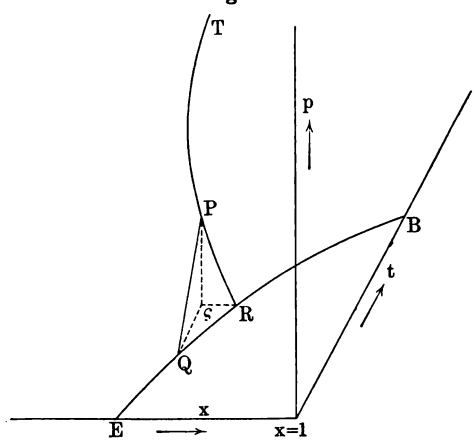
wenn man $\frac{dp}{dt}$ und dV experimentell bestimmt, als umgekehrt. Damit ist aber vorläufig eine allgemeine Prognose über den wahrscheinlichen Verlauf der p, t-Kurven ausgeschlossen.

Hulett bestimmte zwischen 1 und 300 Atm. folgende Werte für $\frac{dt}{dp}$ pro Atmosphäre:

Toluidin		Benzol		Kampher	
Mol.-Proz. Phenol	$\frac{dt}{dp}$	Mol.-Proz. Benzophenon	$\frac{dt}{dp}$	Mol.-Proz. Naphtalin	$\frac{dt}{dp}$
0	0,0270	0	0,0287	0	0,1290
4,04	0,0262	2,00	0,0280	2,32	0,1208
7,38	0,0254	4,20	0,0270		
22,15	0,0228				

In allen diesen Beispielen sieht man die p, t-Kurven mit steigender Konzentration der Beimischung steiler laufen. Daher laufen sie bei höheren Drucken auseinander und hieraus folgt wieder (S. 395), dafs die Gefrierpunktsdepression bei gröfseren Drucken etwas stärker ist.

Fig. 130.



c) Die p, x-Kurven. Die allgemeine Gestalt der Lösungsflächen ist jedoch am leichtesten zu übersehen durch Betrachtung der p, x-Kurven, aus welchen wir oben auch faktisch die Flächen aufgebaut haben. Es wurde daselbst (S. 119) bereits bemerkt, wie nach dem Gesetz von le Chatelier die Löslichkeit der festen Phase (durch x dargestellt) mit wachsendem Druck zu- oder abnehmen wird, je nachdem die Volumänderung beim Übergang einer unendlich kleinen Menge

derselben in der gesättigten Lösung mit Volumverkleinerung oder -vergrößerung zusammengeht. Daher

$$\frac{dx}{dp} = \pm, \text{ je nachdem } dV \mp.$$

Um eine quantitative Beziehung auf einfache Weise abzuleiten, betrachten wir in Fig. 130 ein Element PQR der Lösungsfläche der Komponente B, begrenzt durch ein Element QR einer t, x-Kurve bei konstantem Druck, ein Element PQ einer p, t-Kurve für konstante Konzentration und ein Element PR einer p, x-Kurve für konstante Temperatur. Wenn wir jetzt die p, t, x-Werte in den durch Pfeile angedeuteten Richtungen wachsen lassen, so ist

$$\frac{dx}{dt} = \frac{SR}{SQ}, \quad \frac{dt}{dp} = \frac{SQ}{SP} \text{ und } \frac{dx}{dp} = -\frac{SR}{SP}.$$

Das Minuszeichen steht hier, weil in der betrachteten Figur die Konzentration x mit wachsendem Druck von R bis S abnimmt.

Aus den drei Beziehungen folgt

$$\frac{dx}{dp} : \frac{dx}{dt} = -\frac{dt}{dp}$$

oder mit Gebrauch der Gleichung (19):

$$\frac{dx}{dp} : \frac{dx}{dt} = -\frac{TdV}{Q} \quad \ldots\ldots \quad (20)$$

Diese Gleichung gilt auch für den Fall, daß die drei Kurven andere Richtungen haben als die in Fig. 130 angegebenen. Sie wurde zuerst allgemein thermodynamisch von Braun abgeleitet[1]), und giebt ohne irgend welche einschränkenden Annahmen eine Beziehung zwischen der Löslichkeitsänderung bei Druckzunahme und derjenigen bei Temperaturzunahme.

Schreibt man sie in der Form:

$$\frac{dlx}{dp} = -\frac{dlx}{dt} \times \frac{TdV}{Q}$$

und substituiert darin die Gleichung der Löslichkeitskurve (S. 272):

$$\frac{dlx}{dt} = \frac{Q}{RT^2},$$

[1]) Wied. Ann. 30, 250 (1887) oder Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 259 (1887).

so kommt:

$$\frac{dlx}{dp} = -\frac{dV}{RT} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (21)$$

Diese einfache Formel für die Änderung der Löslichkeit mit dem Druck wurde zuerst von van Laar[1]) mit Hilfe der Theorie des thermodynamischen Potentials abgeleitet. Sie gilt jedoch, ebenso wie die eingeführte Formel der Löslichkeitskurve, nur für solche Lösungen, worin die Komponenten ihren Molekularzustand bei allen Konzentrationen beibehalten.

Eine allgemeinere Formel wurde bereits von Guldberg im Jahre 1870[2]) gegeben, doch blieb sie unbekannt; van Laar[3]) leitete später auf unabhängige Weise eine solche ab. Beide sind jedoch nur für verdünnte Lösungen in einfacher Gestalt zu bringen. Guldberg kommt dann zu einer Formel, die geschrieben werden kann:

$$\frac{dlx}{dp} = -\frac{dV}{iRT} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (22)$$

worin i der spätere Koeffizient von van 't Hoff, der von Guldberg dem Wüllnerschen Gesetz der Dampfspannungserniedrigung entnommen wurde.

Van Laar kam durch Einführung des Dissociationsfaktors α für verdünnte Lösungen von Elektrolyten zur Formel

$$\frac{dlx}{dp} = -\frac{dV}{RT} \cdot \frac{2-\alpha}{2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (23)$$

Bevor wir sehen, welches Material zur Prüfung der gegebenen Formeln vorliegt, wollen wir die allgemeinen Resultate übersehen, die für die Gestalt der p, x-Kurven aus der Betrachtung der Volumänderungen beim Lösen fester Stoffe abzuleiten sind.

2. Die Gestalt der p, x-Kurven in ihrer Beziehung zu den Volumänderungen beim Lösen fester Stoffe.

a) Ideale Lösungen. Bei denselben sind die einfachsten Verhältnisse zu erwarten, weil nicht nur die Energie-, sondern

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 466 (1894) und 18, 376 (1895). — [2]) Ostwalds Klassiker Nr. 139. Herausgegeben von Abegg, S. 62. — [3]) Da er in derselben Abhandlung auch die streng gültige Formel für die Schmelzkurve gab (s. S. 309), ist aus beiden die strenge Gültigkeit der Formel (20) von Braun auch abzuleiten. Stackelberg hob dies hervor: Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 340 (1896).

auch die Volumänderung bei der Mischung beider Komponenten im flüssigen Zustande gleich Null ist.

Rechnet man nun weiter mit dem Umstande, dafs fast alle festen Körper beim Schmelzen sich ausdehnen, so würde bei der Schmelztemperatur die Volumänderung bei der Auflösung in einer beliebigen Quantität der flüssigen zweiten Komponente pro Molekül des festen Stoffes seiner molekularen Schmelzausdehnung gleich sein. Bei niedrigeren Temperaturen würde diese Ausdehnung ebenso für alle Konzentrationsverhältnisse gleich sein, aber der Betrag würde sich mit sinkender Temperatur stetig verkleinern wegen der Abnahme der Volumdifferenz fest-flüssig, da der Ausdehnungskoeffizient im flüssigen Zustande immer gröfser ist als im festen.

Wenn dV also für alle Punkte einer Schmelzkurve positiv ist, so werden nach Formel (21) alle p, x-Kurven wie RP (Fig. 130) und damit die ganze Lösungsfläche sich bei höheren Drucken nach geringeren Konzentrationen zu bewegen. Für die andere feste Komponente würde Ähnliches stattfinden; also würden die beiden Flächen bei höheren Drucken sich nähern, wie im Durchschnitt Fig. 60 (S. 118) durch die p, x-Kurven $E_2 S$ und $E_2' T$ und auch in der Raumfigur Tafel I angegeben ist. Es bedeutet das, dafs die Löslichkeit beider Komponenten sich durch Druckerhöhung verkleinern würde.

Ob die Neigung der p, x-Kurven bei niedrigeren Temperaturen geringer wäre als bei höheren, würde davon abhängig sein, ob die Werte von dV stärker abnehmen als diejenigen von T.

Im vorigen wurden stets nur die Anfangsteile der p, x-Kurven betrachtet, wenn der Druck sich oberhalb desjenigen der Dreiphasengleichgewichte ALG oder BLG nur wenig erhebt. Geht man auf einer p, x-Kurve zu starken Drucken über, so ändert sich der Wert für dV dadurch merklich, dafs die Kompressibilität im flüssigen Zustande gröfser ist als im festen, daher wird die Volumänderung und damit $\frac{dx}{dp}$ bei steigendem Druck kleiner [1]).

[1]) Siehe erstes Heft, S. 89.

Bei einer Differenz der Kompressibilitätskoeffizienten gleich $0{,}0_4 5$ würde ein Stoff mit einer Schmelzausdehnung gleich 0,1 bereits bei 2000 Atm. Druck das Zeichen von dV ändern und damit $\frac{dx}{dp}$ positive Werte bekommen. Die ideale Gestalt der Lösungsflächen wäre also eine solche (Kurve RPT, Fig. 130), die sich bei mittleren Drucken zu geringeren Konzentrationen der gelösten Komponente, bei sehr grofsen Drucken wieder zu gröfseren Konzentrationen derselben bewegen würde.

Dadurch würde eine neue retrograde Erscheinung eintreten können, dafs nämlich eine Lösung, die zuerst ungesättigt war, durch Druckerhöhung zur Ausscheidung fester Teilchen veranlafst wurde, welche bei noch gröfseren Drucken sich wieder lösten.

b) Volumänderung bei der Bildung nicht-idealer Lösungen. Ideale Lösungen sind aber nur Grenzfälle. Bereits in der Nähe der kritischen Gegend hat ganz sicher dieser Zustand aufgehört. Dadurch entsteht für die Lösungskurve der festen Komponente B nach Fig. 126, II (S. 384) noch die mögliche Komplikation, dafs die Kurve sich über eine gewisse Strecke anfänglich in der Richtung der gröfseren Konzentration bewegt.

Die grofse Mehrheit sogar derjenigen Flüssigkeiten, die bei der Mischung voraussichtlich ihre normale Molekelgröfse beibehalten, zeigt nach früheren [1]) und späteren [2]) Untersuchungen eine geringe Volumausdehnung oder Kontraktion.

Findet nun bei der flüssigen Mischung Ausdehnung statt, so ist der Betrag der Lösungsausdehnung von der Konzentration abhängig und stets gröfser als die Schmelzausdehnung. In diesen Fällen bleibt die allgemeine Gestalt der Lösungsflächen jedoch qualitativ dieselbe wie bei idealen Lösungen.

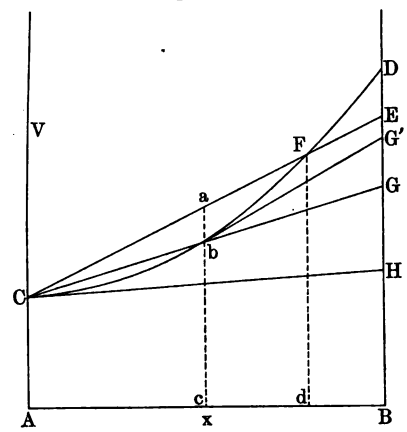
Findet dagegen bei der Mischung im flüssigen Zustande Volumabnahme statt, so werden die Volumänderungen bei der Lösung verwickelter. Dieser Fall scheint sehr allgemein bei Mischungen anomaler Stoffe einzutreten und wohl stets bei den wässerigen Salzlösungen, deren Volumverhältnisse in der Nähe

[1]) Z. B. Guthrie, Phil. Mag. [5] 18, 495 (1884). — [2]) Linebarger, Amer. Chem. Journ. 18, 429 (1896).

der gewöhnlichen Temperatur und bei gewöhnlichem Druck bis jetzt am besten studiert sind.

Man gewinnt am leichtesten durch graphische Darstellung einen Einblick. In der Fig. 131 ist das Molekularvolum als Funktion der Molekularkonzentration für eine bestimmte Temperatur dargestellt. Eine zur x-Achse konvexe Kurve CD drückt also die Tatsache aus, dafs alle Salzlösungen beim Mischen mit Wasser und miteinander Kontraktion zeigen. Dies folgt aus Untersuchungen von Kremers, Gerlach, Schiff, Favre und Valson, Charpy[1]) und anderen. Sogar die Ammoniaksalze, die beim Lösen Ausdehnung zeigen, geben bei Verdünnung der Lösungen Kontraktion. Im allgemeinen ist jedoch die Kontraktion gering, deshalb die Kurve CD sehr flach. Nur in wenigen Fällen, wo die feste Phase B bei der betrachteten Temperatur flüssig ist oder leicht überschmolzen erhalten werden kann, wie Essigsäure und seine Homologen (Oudemans, Charpy), Schwefelsäure (Mendelejeff, Pickering), ist die ganze Kurve bestimmt, bei Salzlösungen nur der bei niedrigen Temperaturen meist ziemlich kleine Teil von C bis zu der Sättigungskonzentration. D wäre hier natürlich das Molekularvolum des flüssigen Salzes.

Fig. 131.



In Fig. 131 ist weiter BE das Molekularvolum des festen Salzes; die Ausdehnung beim Schmelzen also ED. Verbindet man E mit C, so giebt diese Linie die Summe der Volumina von $(1 - x)$ Wasser $+ x$ festem Salz für alle Mischungsverhältnisse. Für $x = Ac$ Molekeln Salz und $1 - x = cB$ Molekeln

[1]) Ann. Chim. Phys. (6) 29, 1 (1893). Bei ihm findet sich eine Übersicht der Litteratur.

Wasser ist also das Molekularvolum gleich *ca*. Das Volum der gebildeten Lösung ist dagegen *cb*, es findet pro Molekel der gebildeten Lösung eine Kontraktion *ab* statt.

Diese Kontraktion nimmt mit steigender Konzentration des Salzes in der gebildeten Lösung zuerst zu, danach wieder ab, wird bei *F* für die Konzentration $x = Ad$ gleich Null, während von dort bis $x = 1$ die Bildung der Lösung mit einer Ausdehnung verknüpft ist, die bis zur Schmelzausdehnung anwächst.

So scheint die Sachlage sehr allgemein bei den Systemen aus Salzen und Wasser zu sein. Weil aber die Löslichkeit der meisten Salze bei gewöhnlicher Temperatur nicht grofs ist, so wird allgemein die Sättigungskonzentration vor dem Punkte *F* erreicht. Daher fanden Kremers[1]), Schiff[2]) und andere ältere Autoren, dafs die Salze sich in Wasser fast ausnahmslos sogar bis zur Sättigungskonzentration unter Kontraktion lösen. Nur Salmiak, $MgCl_2 . 6H_2O$ und Weinsäure machten eine Ausnahme, indem sie Volumzunahme zeigten.

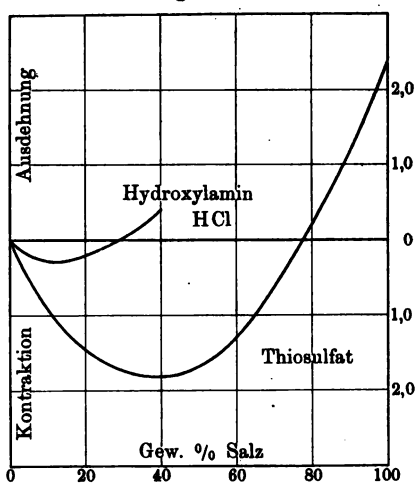
Erst viel später kam Lecoq de Boisbaudran[3]) zur Einsicht, dafs bei gröfserer Konzentration die Lösung immer mit Ausdehnung verknüpft ist. Er folgerte dies ganz richtig aus der Tatsache, dafs mehr oder weniger stark übersättigte Lösungen von NH_4NO_3, $AgNO_3$, $Na_2S . 9H_2O$, $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$, $Na_2CO_3 . 10H_2O$, $NaC_2H_3O_2 . 3H_2O$, $MgSO_4 . 7H_2O$, $FeSO_4 . 7H_2O$ und Ammoniakalaun beim Auskrystallisieren Volumabnahme zeigten[4]) und bewies dies näher aus den spezifischen Gewichten von geschmolzenem $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$ und seinen Mischungen mit Wasser. Zu gleicher Zeit schlofs er, dafs die Salze, die sich unter Ausdehnung lösen, vielleicht bei der Bildung verdünnter Lösungen Kontraktion aufweisen können, und bestätigte dies beim NH_4Cl bei 0°. Daher bestände nach ihm nur ein gradueller Unterschied in den Volumverhältnissen beim Lösen der Salze.

Schiff wurde hierdurch veranlafst, auf seine früheren Ver-

[1]) Pogg. Ann. 95, 110 (1855). — [2]) Lieb. Ann. 109, 325 (1859); 113, 183 u. 349 (1860). — [3]) Compt. rend. 120, 540 und 121, 100 (1895). — [4]) Schiff hatte (Lieb. Ann. 111, 75) dies auch bei Bittersalz und Soda beobachtet, aber die Ursache in besonderen Zuständen der übersättigten Lösungen gesucht.

suche zurückzukommen und dieselben auf andere Salze auszudehnen [1]). Er bestätigte jetzt den Befund von Lecoq de Boisbaudran am $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$ und fand im Hydroxylaminchlorhydrat ein noch schöneres Beispiel, da hier die Volumabnahme in Volumzunahme bei einer Konzentration übergeht (28 Gew.-Proz.), die noch unterhalb der Sättigung liegt (45,6 Proz. bei 17°), so dafs die Lösungen von 28 bis 45 Proz. wirklich unter Volumzunahme aus Salz + Wasser darstellbar sind. Die Fig. 132 giebt die Differenzen in cm^3 zwischen dem Volum von 100 g Lösung und dem Volum von Salz + Wasser als Funktion des Gehaltes (in Gewichtsprozenten) für die beiden Salze. Da die gesättigte Lösung des Natriumthiosulfats 51 Proz. gewässertes Salz enthält und die Umkehrung des Zeichens von dV erst bei 78 Proz. stattfindet, kann hier also die Volumzunahme bei der Bildung der konzentrierteren Lösungen nur berechnet werden und ist nicht beobachtbar.

Fig. 132.



Die Aufeinanderfolge der dV-Werte in Fig. 132 stimmt mit der aus Fig. 131 abgeleiteten in allen Hinsichten überein.

Bei NH_4NO_3, NH_4Cl, NH_4Br und den Chloriden von Mono- bis Tetraäthylammonium fand Schiff bei 17° für alle Lösungen bis zur Sättigung (60 bis 70 Proz.) Volumzunahme, die mit steigender Konzentration stetig zunahm. Er will gegenüber Lecoq de Boisbaudran diese Ausdehnung und diejenige, welche sich bei anderen Salzen nur bei hoch konzentrierten Lösungen vorfindet, als zwei Reihen von Phänomenen auffassen.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 277 (1896) und 24, 513 (1897).

Mir scheint jedoch die Meinung von Lecoq de Boisbaudran die richtige, und die Darstellung der Fig. 131 am geeignetsten, um dieselbe zum Ausdruck zu bringen. In derselben kommt deutlich zum Vorschein, dafs es immer Lösungen giebt, die aus dem festen Salz und Wasser unter Ausdehnung entstehen würden. Die Frage, ob und bei welcher Konzentration diese Ausdehnung Null wird, um bei niedriger Konzentration in Kontraktion überzugehen, wird dadurch bedingt, ob und bei welcher Konzentration die Gerade CE die Volumkurve der Lösungen schneidet. Dies hängt von mehreren Umständen ab.

Zuerst von der Lage der Kurve. Je stärker dieselbe gekrümmt ist, je gröfser also die Kontraktion bei der Verdünnung, um so gröfsere Wahrscheinlichkeit besteht, dafs ein Schnittpunkt vorhanden ist und um so gröfser die Konzentration, bei welcher derselbe auftritt.

Dafs eben die Ammoniaksalze vielfach [1]) nur Ausdehnung zeigen, wird, jedenfalls teilweise, dadurch erklärt, dafs nach Charpy diese Salze eben eine schwache Kontraktion bei Verdünnung ihrer Lösungen zeigen.

Dafs Lecoq de Boisbaudran für NH_4Cl bei 0° bei kleiner Konzentration Kontraktion hat beobachten können, kann dadurch erklärt werden, dafs nach Charpy die Kontraktion bei der Verdünnung, also die Krümmung der Lösungskurve CD, mit Temperaturerniedrigung sich vergröfsert.

In zweiter Linie hängt die Existenz und der Ort des Schnittpunktes F von der Gröfse der Schmelzausdehnung DE ab. Je kleiner dieselbe, je leichter der Schnittpunkt und bei desto gröfserer Konzentration tritt er auf. Weil nun die meisten Salze eine ziemlich kleine Schmelzausdehnung aufweisen, tritt bei ihnen der Schnittpunkt erst bei hoch konzentrierten Lösungen auf, die bei niedriger Temperatur meistens bereits übersättigt sind.

Bei den Ammonsalzen ist nun wahrscheinlich das Umgekehrte der Fall. So fand Schiff beim Ammonnitrat die Schmelzausdehnung 18 Proz. vom flüssigen Volum, während dieselbe beim

[1]) Nicht immer, denn Schiff fand Kontraktion beim Lösen von NH_4J in Wasser und von diesem nebst NH_4NO_3 und NH_4Cl in Alkohol.

Natriumthiosulfat nur 4 Proz. ist. Wenn dies auch für die anderen Ammonsalze gilt, ist darin wohl gröfstenteils die Ursache zu suchen, dafs kein Schnittpunkt F auftritt, daher die Lösung stets mit Ausdehnung verknüpft ist. Nach meiner Berechnung ist dasselbe auch der Fall beim Lösen fester Essigsäure in Wasser, wo die Lösungskurve doch deutlich gekrümmt ist; ihre Schmelzausdehnung ist aber sehr grofs, nach Petterson[1]) 12,6 Proz.

c) Differentielle Volumänderung. Wollen wir nun diese Resultate benutzen zur Ableitung der allgemeinen Gestalt der p, x-Kurven auf der Lösungsfläche der Salze oder anderer Stoffe, deren Volumverhältnisse ähnlich sind, so mufs zur Anwendung der Formel (21) für jede Temperatur der dV-Wert für die gesättigte Lösung genommen werden; d. h. die Volumänderung beim Lösen einer Molekel des Salzes in einer unendlich grofsen Menge gesättigter Lösung, also die differentielle Volumänderung beim Lösen in der gesättigten Lösung.

Die in Fig. 131 betrachteten Volumänderungen waren aber integrale Volumänderungen, z. B. ab diejenige beim Lösen von $x = Ac$ Mol. Salz in $(1 - x)$ Mol. Wasser. Diese Volumänderung gilt für die Bildung von 1 Mol. Lösung. Da dieselbe x Mol. Salz enthält, ist die Volumänderung pro Mol. Salz $\frac{1}{x}$ mal gröfser, also wenn wir eine Gerade CbG ziehen gleich $-EG$. Nehmen wir die Menge Wasser stets gröfser, so geht zuletzt die Linie CbG in die Tangente CH über, welche die Kurve CD in C berührt. Daher ist $-EH$ die differentielle Volumänderung beim Lösen von 1 Mol. Salz in (unendlich vielem) Wasser. Ebenso würde man die differentielle Volumänderung beim Lösen in einer Lösung der Konzentration Ac bekommen, indem man am Punkte b der Kurve eine Tangente bG' legte. Die Volumänderung wäre also pro Mol. Salz $-EG_1$, während die integrale Volumänderung bei der Bildung der Lösung c aus Wasser und Salz EG ist[2]).

Der Punkt G' liegt stets höher als G. Also ist die diffe-

[1]) Journ. prakt. Chem. 24, 129, 293 (1881). — [2]) Wenn die Kurve CD eine Gerade ist, besteht kein Unterschied zwischen integraler und differentieller Volumänderung, also bei idealen Lösungen.

rentielle Volumänderung weniger negativ oder mehr positiv als die integrale. Der Punkt, wo die differentielle Volumänderung ihr Zeichen wechselt, wird gefunden, indem man von E eine Tangente an die Kurve legt. Dieser Punkt liegt also bei geringerer Konzentration als F. Das allgemeine Ergebnis bleibt aber dasselbe wie bei den integralen Volumänderungen, wenn diese auf 1 Mol. Salz[1]) berechnet werden. Bei einer Kurvenlage wie Fig. 131 ist die differentielle Lösungswärme $-EH$ für $x = 0$, bei steigenden x-Werten wird diese negative Volumänderung stets kleiner, zuletzt Null, danach positiv und erreicht schliefslich für $x = 1$ den Wert $+ DE$ der Schmelzausdehnung. Bei einer Kurvenlage, wobei kein Schnittpunkt F besteht, wird die differentielle Volumänderung stets positiv sein und mit steigender Konzentration bis zur Schmelzausdehnung anwachsen.

d) Gestalt der p, x-Kurven. Betrachten wir jetzt den Fall, wo die Lösungskurve eines Salzes die gewöhnliche Gestalt hat wie BE in Fig. 130, so wird, vom Schmelzpunkt zu kleineren Konzentrationen der gesättigten Lösung übergehend, im allgemeinen die differentielle Volumänderung entweder stets kleinere positive Werte annehmen oder auch bei genügend kleinen Konzentrationen negative Werte bekommen. Daher werden die p, x-Kurven, die sich an den oberen Teil der Lösungskurve BE anschliefsen, die Richtung der Kurve RP haben, bei niedrigeren Temperaturen stets mehr vertikal werden und zuletzt eine umgekehrte Richtung bekommen, wodurch dieser Teil der Lösungsfläche bei Druckerhöhung nach gröfserer Konzentration des gelösten Stoffes gerichtet ist, also die Löslichkeit sich vermehrt[2]).

Die genaue Richtung ist natürlich nur bestimmbar, wenn für jede Temperatur ein Diagramm wie Fig. 131 bekannt ist, so

[1]) Werden die integralen Volumänderungen auf 1 Mol. Lösung bezogen, so weisen sie (Fig. 132) in ihren negativen Werten ein Maximum auf. — [2]) Hieraus folgt noch, dafs, wenn man für einen dergleichen Stoff zwei t, x-Kurven für unterschiedene Drucke in demselben Diagramm zeichnet, die Kurve für den gröfseren Druck bei höheren Temperaturen oberhalb, bei niedrigeren aber unterhalb der Kurve für geringeren Druck sich befinden wird. Es besteht daher irgendwo ein Schnittpunkt.

dafs darin für die zugehörige Sättigungskonzentration die Volumänderung durch Anlegung der Tangente abgeleitet werden kann.

Bei allen vorhergehenden Betrachtungen wurde vorausgesetzt, dafs die Schmelzausdehnung der festen Phase positiv war. Bei den Systemen aus Salzen und Wasser kommt aber auch das Eis als feste Phase in Betracht und deshalb ist es nötig, auch die allgemeine Gestalt der Fläche für die mit Eis koexistierenden Lösungen abzuleiten. Wenn wir in Fig. 131 auf der Achse AC einen Punkt C' etwas höher als C nehmen, so kann derselbe das Volum des Eises darstellen. Man schliefst nun leicht, dafs bei einer Kurve, die wie CD nach unten gekrümmt ist, die differentielle Volumänderung beim Lösen von Eis stets negativ ist und um so gröfser wird, je gröfser die Salzkonzentration der Lösung. Daher wird $\frac{dx}{dp}$ stets positiv sein; x, die Konzentration der festen Phase, also hier des Wassers, wird jetzt mit steigendem Druck gröfser, und um so gröfser je konzentrierter die Salzlösung ist, die mit Eis koexistiert, also beim Verfolgen der Eiskurve zu niedrigeren Temperaturen.

Die Möglichkeit eines Zeichenwechsels in dV für Stoffe, die beim Schmelzen ihr Volum verkleinern, würde nur bestehen können, wenn die Mischungskurve CD nach unten konkav wäre. Dergleichen Beispiele sind bis jetzt nicht beobachtet und die Verhältnisse wären jedenfalls durch graphische Konstruktion leicht zu übersehen.

3. Beispiele und Anwendungen.

a) Beispiele. Während wir oben nur sehr wenige Versuche über $(p, t)_x$- und $(t, x)_p$-Kurven zu erwähnen hatten, ist mehrmals die Löslichkeitsänderung bei konstanter Temperatur durch Druckerhöhung Gegenstand der Untersuchung gewesen.

Bunsen[1]) stellte zuerst einige Versuche an, jedoch mit negativem Resultat. Auch Möllers[2]) Versuche, die nur bis 40 Atm. gingen, zeigten einen Druckeinflufs nur unsicher an.

[1]) Lieb. Ann. 65, 70 (1848). — [2]) Pogg. Ann. 117, 386 (1862).

Nachdem aber J. Thomson[1]) die theoretische Notwendigkeit desselben betont hatte, wurde die Existenz desselben durch Versuche von Sorby[2]) mit Deutlichkeit konstatiert, indem er beim Erhöhen des Druckes bis zu 164 Atm. (in U-förmigen Bunsenschen Röhren) eine deutliche Zunahme der Löslichkeit in Wasser bei NaCl und K_2SO_4, eine Abnahme bei NH_4Cl beobachtete. Auch hebt er hervor, wie dies bei den zwei ersten Salzen mit einer Volumverminderung, beim dritten mit einer Volumvermehrung beim Lösen verknüpft ist. Auch diese Versuche machen jedoch nicht auf grofse Genauigkeit Anspruch.

Guldberg prüfte diese Resultate an seiner Formel (22) und fand wohl Übereinstimmung in der Gröfsenordnung, aber quantitative Differenzen bis zu fast 50 Proz.

Brauns mafs nur qualitativ den Einflufs von Drucken bis etwa 900 Atm. und fand bei NaCl, Glaubersalz und Alaun eine Zunahme, bei NH_4Cl eine Abnahme der Löslichkeit, beides in Übereinstimmung mit dem Zeichen von dV.

In neuerer Zeit wurden sehr sorgfältige Untersuchungen mit der Cailletetschen Pumpe von von Stackelberg[3]) angestellt, der zuerst eine Rührvorrichtung benutzte und vielleicht besser als seine Vorgänger den Sättigungszustand erreichte. Er verglich seine Resultate sowohl mit der Braunschen Formel (20) als mit der van Laarschen (23) und fand folgendes:

Salz	Berechnet nach		Gefunden
	Formel (20)	Formel (23)	
NaCl	—	+ 3,2	+ 1,2
Alaun	+ 13,2	—	+ 5 bis 6,7
NH_4Cl	— 3,3	— 3,7	— 2,8

Die Zahlen bedeuten Milligramme Salz pro Gramm Lösung und 100 Atm. Druckerhöhung.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung noch sehr grob. Dies rührt teilweise von dem Umstande her, dafs die Probenahme

[1]) Proc. Roy. Soc. 11, 473 (1862). — [2]) Ibid. 12, 539 (1863). — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 348 (1896).

nur nach Aufhebung des Druckes geschehen konnte, teilweise von der Unsicherheit vieler Volumdata.

Untersuchungen über die Löslichkeitsänderung durch Druck bei höheren Temperaturen fehlen fast ganz [1]) und unsere Kenntnis über die dabei stattfindenden Volumänderungen ist Null.

Das Problem der Gestalt der Lösungsflächen bei höheren Drucken ist daher gröſstenteils noch auszuarbeiten.

b) Anwendungen in der Geologie. Bunsen [2]) ist wieder der erste gewesen, der die Frage erörterte, ob und inwieweit dem Drucke ein Einfluſs auf die Gesteinsbildungen zukommt. Er wurde durch seine Beobachtungen über die vulkanischen Erscheinungen Islands dazu veranlaſst, und es war diese Frage, die ihn zu den Versuchen über die Änderung des Schmelzpunktes mit dem Druck führte (Heft I, S. 69). Er hatte nämlich zu finden geglaubt, daſs ein und dasselbe Silikatgemenge sich beim Erstarren zu Gebirgsarten von ganz verschiedener mineralogischer Beschaffenheit gruppieren kann, und fragte sich, ob der Druck hierauf von Einfluſs gewesen sein könnte. Als er nun durch seine Versuche an Wallrat und Paraffin die Erhöhung des Schmelzpunktes durch den Druck bewiesen hatte, schloſs er daraus, daſs auch die feuerflüssigen Gesteine je nach dem Wechsel des Druckes ihre Erstarrungstemperatur um Hunderte von Graden ändern können. Und weiter meinte er, daſs, weil die Verschiebung des Schmelzpunktes bei verschiedenen Körpern für gleiche Druckdifferenzen eine verschiedene ist, unter Umständen die Art und die Reihenfolge der Ausscheidungen sich durch den bloſsen Druck ändern können.

Die späteren Geologen haben im allgemeinen diesen Standpunkt beibehalten, jedoch wenig Erfolg in der Ausarbeitung dieses Grundgedankens gehabt, weil die nötigen Vorarbeiten mangeln, die zur Lösung dieses Problems führen können.

Ist doch, wie wir früher sahen (S. 241 u. ff.), unsere Kenntnis

---

[1]) Ötling, Tschermak. Miner. Petr. Mitt. 17, 331 (1898) hat Versuche an geschmolzenen Silikatgemischen unter Druck gemacht, jedoch ohne deutliche Resultate. — [2]) Pogg. Ann. 81, 562 (1850).

von der Löslichkeit verschiedener Mineralien in den Silikatmagmen, woraus sie sich abgeschieden haben, äuſserst gering und von der Änderung, welche darin der Druck veranlaſst, fast Null. Auch die Volumänderungen, welche dabei stattfinden, sind nicht bekannt, so daſs sich daraus auch wenig voraussagen läſst. Wohl hat Barus[1]) die Schmelzausdehnung einzelner Silikate gemessen und es ist aus dem Vergleich der Dichte[2]) krystallisierter Mineralien mit ihren Gläsern wahrscheinlich, daſs die groſse Mehrheit derselben sich beim Schmelzen ausdehnt; aber man hat im allgemeinen vergessen, daſs man diese Ausdehnung nicht mit der Volumänderung beim Lösen identifizieren darf.

Auch bei den Silikaten ist also nicht ausgeschlossen, daſs sie sich je nach der Konzentration und der Temperatur mit Ausdehnung oder Kontraktion lösen.

Ersteres ist dann nach obiger Auseinandersetzung in der Nähe der Schmelztemperatur wohl der Fall. Sodann kann man nach Sorbys und späteren Versuchen folgern, daſs Druckerhöhung die Löslichkeit vermindert. Es kann also lediglich dadurch, daſs ein erstarrendes Magma aus der Tiefe in die Höhe steigt und sich dadurch der Druck vermindert, die Löslichkeit erhöht werden. Die vorher gebildeten Mineralien werden dann teilweise wieder in Lösung gehen können, und hiermit wäre eine Erklärung für die so oft zu beobachtende Tatsache gefunden, daſs Quarzeinsprenglinge in Laven korrodiert erscheinen. Das ist eine der wenigen Tatsachen, worüber die Geologen einig scheinen[3]). Über die rationelle Erklärung der Reihenfolge der Krystallisation eruptiver Magmen gehen die Ansichten stark auseinander, was nicht zu verwundern ist, da diese Systeme vom Standpunkte der Phasenlehre aus sehr vielen Komponenten bestehen und auſserdem die in der Natur waltenden Beziehungen zwischen Druck- und Temperaturänderung ganz sicher kompliziert und durchaus unbekannt sind. Daher hat hier die Phantasie freies Spiel, so-

[1]) Bull. U. S. Geol. Survey No. 103, 1893. — [2]) Z. B. Brauns, Chem. Miner., p. 71. — [3]) Iddings, Proc. Roy. Dubl. Soc. **5**, 3, 113 (1886); Lagorio, Tschermak. 8, 509 (1887); Brauns, Chem. Miner., S. 66, 91; Löwinson Lessing, Stud. Eruptivgest., S. 338.

lange nicht durch sehr viele Experimente ein sicherer Boden für allgemeinere Schlüsse geschaffen wird.

Über eine einfache Erklärung der möglichen Umkehrung der Krystallisationsfolge in einem binären System, siehe im folgenden Abschnitt.

VI. Gleichgewichte der beiden festen Komponenten mit Lösung bei höheren Drucken.

1. Anfang und Charakter der eutektischen Kurve.

a) Anfangspunkt. Die Flächen für die Lösungen, die mit der einen oder anderen festen Komponente koexistieren, begegnen sich bei ihrer Fortsetzung zu niedrigeren Temperaturen in der Kurve EP (S. 122, Tafel I und II), welche die Lösungen darstellt, die bei wechselnden p- und t-Werten mit den beiden festen Phasen zu gleicher Zeit bestehen können. Weil diese Lösung bei atmosphärischem Druck die eutektische Lösung genannt wird, wollen wir die ganze Kurve die eutektische Kurve nennen.

Ihr niedrigster Punkt E ist diejenige Lösung, welche neben beiden Phasen beim niedrigsten Druck, d. h. beim Dampfdruck, bestehen kann (S. 128). Es ist also die Lösung, welche zum einzig möglichen Komplex von vier Phasen gehört, der nur im Quadrupelpunkte besteht (S. 130).

Bevor wir nun den weiteren Verlauf der Kurve EP besprechen, stellt sich die Frage nach der Lage des Anfangspunktes E, was die Werte von Temperatur, Druck und Konzentration betrifft.

Hierfür ist zu unterscheiden zwischen den Fällen, daſs der Tripelpunkt der flüchtigeren Komponente A bei einem niedrigeren oder höheren Druck liegt als der atmosphärische. Im erstgenannten Fall liegt der Quadrupelpunkt bei noch kleinerem Druck, weil in Fig. 64 (S. 130) der Punkt EF stets niedriger liegt als O_A.

Der gewöhnliche eutektische Punkt (für $p = 1$ Atm.) liegt dann auf der Kurve EP. Wegen des geringen Druckunterschiedes werden jedoch Temperatur und Konzentration der Lösung in E äuſserst wenig von beiden Werten bei $p = 1$ Atm. verschieden sein.

So wird also die Sachlage bei der grofsen Mehrheit der binären Systeme sein, in denen nur die beiden Komponenten als feste Phasen auftreten. Es ergibt sich dann, dafs die Lösung im Quadrupelpunkt, ebenso wie die eutektische Lösung bei 1 Atm., je nach der Natur der beiden Komponenten sehr verschiedene Werte für t und x aufweisen kann.

Was den Druck im Quadrupelpunkt anbelangt, so kann dieser auch alle denkbaren Werte zwischen 1 Atm. und Null haben. Bei den Systemen aus Wasser und wenig flüchtigen Stoffen, wie Salze, wird dieser Druck äufserst wenig vom Dampfdrucke des Eises bei der Temperatur des Quadrupelpunktes verschieden sein, weil dann der Dampf fast ausschliefslich aus Wasser besteht (S. 342) und daher in Fig. 64 die Kurve FO_A fast mit der Dampfdruckkurve IO_A des Eises zusammenfällt. Es sind diese niedrigen Drucke bis jetzt niemals gemessen worden.

Wohl sind von mir[1]) an drei Systemen, worin Eis als feste Phase vorkommt, die Drucke der Quadrupelpunkte einer eutektischen Kurve bestimmt, doch hier war Eis die Komponente B, weil SO_2, Cl_2, Br_2 die andere flüchtigere Komponente A bildeten[2]). Deshalb war hier der Druck auch gröfser als derjenige des Eises.

Feste Phasen	Quadrupelpunkte	
	t	p
Eis und Hydrat von SO_2	— 2,6°	211 mm
„ „ „ „ Cl_2	— 0,24°	244 „
„ „ „ „ Br_2	— 0,3°	43 „

Wenn dagegen der Tripelpunktdruck der Komponente A gröfser ist als 1 Atm., so kann es auch der Druck im Quadrupelpunkte sein und es wird dann die eutektische Kurve erst bei diesem Druck anfangen. Es ist dann keine eutektische Lösung bei atmosphärischem Druck möglich.

[1]) Sur les points triples et multiples: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 6, 323 (1887) oder im Auszug, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 478 (1888). — [2]) Aufserdem ist hier die feste Phase nicht A, sondern ein Hydrat, weshalb die Beispiele zu den binären Systemen, die Verbindungen als feste Phasen enthalten, gehören.

Nun sind aber (wie wir bereits S. 340 bemerkten) binäre Systeme, worin eine Komponente auftritt, die bei gewöhnlichem Druck sublimiert und nicht schmilzt, sehr wenig untersucht. Daher ist auch unsere Kenntnis von eutektischen Quadrupelpunkten, deren Druck gröfser als 1 Atm. ist, äufserst dürftig.

Ich kann aus meinen Untersuchungen nur zwei derartige Beispiele anführen, die überdies nur teilweise hierher gehören, weil dabei nicht die Komponenten, sondern zwei Verbindungen derselben die beiden festen Phasen bilden:

Feste Phasen	Quadrupelpunkte	
	t	p
$HBr.H_2O + HBr.2H_2O$	$-15{,}5^0$	2,50 Atm.
$3NH_3.NH_4Br + NH_3.NH_4Br$	$+6{,}5^0$	1,05 „

b) Charakter der Kurve. Der Quadrupelpunkt ist der Anfangspunkt der eutektischen Kurve, weil die beiden festen Komponenten, die neben Lösung und Dampf bestehen können, bei demselben Druck natürlich auch mit dieser Lösung allein in Gleichgewicht sein können.

Bei höheren Drucken ist keine Dampfphase mehr existenzfähig und es resultiert deshalb nur letzteres Gleichgewicht. Bei Wärmezufuhr schmelzen die beiden festen Phasen dann zu einer Lösung von bestimmter Konzentration zusammen. Die Kurve EP ist demnach für die binären Gemische, was die Schmelzkurve für jede Komponente ist.

Die Analogie der eutektischen Kurve eines binären Systems mit der Schmelzkurve einer Komponente ist von mir hervorgehoben, als ich den ersten Versuch zur Klassifikation der heterogenen Gleichgewichte[1]) wagte, wobei ich den Grad der Heterogenität mittels der Phasenregel von Gibbs bestimmte und die Phasengleichgewichte in drei Kategorien einteilte, je nach der physikalischen Natur der Phasen. Aus diesem Gesichtspunkte wäre

[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 6, 262 (1887); Auszug: Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 469 (1888).

weiter die Kurve IF (Fig. 64) für festes A + festes B + Dampf das Analogon der Sublimationskurve einer Komponente, während die beiden Kurven EO_A und EO_B für festes A oder B mit Lösung und Dampf das Analogon der Siedekurve einer Komponente sind. Es besteht auf einer Kurve im binären System jedesmal eine feste Phase mehr als auf der korrespondierenden Kurve einer einzelnen Komponente.

Alle diese Kurven für das binäre System kommen in einem Quadrupelpunkte zusammen, ebenso wie die Kurven für eine einzige Komponente in einem Tripelpunkt. Die Umwandlung in diesem Punkte ist — weil sie zwischen den vier Phasen stattfindet (S. 150 bis 154) — prinzipiell verschieden von derjenigen, die auf einer der Kurven zwischen drei Phasen sich vollzieht. Dagegen besteht kein prinzipieller Gegensatz [1]) zwischen den Umwandlungen auf den Kurven. Alle diese gelten für ein Gleichgewicht von drei Phasen zweier Komponenten; diese Systeme sind daher univariant und es besteht für jede Temperatur nur ein Gleichgewichtsdruck und umgekehrt. Dasselbe gilt also auch für die eutektische Kurve EP.

2. Die Temperaturänderung auf der eutektischen Kurve.

a) Das Zeichen der Umwandlungswärme. Die Richtung der eutektischen Kurve (welche die Änderung von t in Abhängigkeit von p darstellt) wird gegeben durch die für

[1]) Es stand diese Auffassung in einem gewissen Gegensatz zu einer damals von van 't Hoff vertretenen und auch noch jetzt bisweilen auftauchenden Meinung, als ob die sogenannten „kondensierten Systeme", worunter man Phasenkomplexe zu verstehen hat, worin keine Dampfphase auftritt, sich durch die Existenz eines Umwandlungspunktes von den übrigen unterscheiden sollten. Ich habe mich bemüht zu zeigen (l. c. S. 263, 294, 304), dafs nicht die physikalische Natur, sondern nur die Anzahl der Phasen für die Art der Gleichgewichte bedingend ist, so dafs wohl der Quadrupelpunkt eine andere Bedeutung hat als ein jeder Punkt einer Gleichgewichtskurve für drei Phasen, dafs dagegen die Umwandlungen in einem Punkt einer Kurve für alle Kurven analog sind. Der sogenannte Umwandlungspunkt eines kondensierten Systems ist demnach nichts anderes als die Gleichgewichtstemperatur bei bestimmtem Drucke. Mit besserem Rechte wäre der Name für die Quadrupelpunkte zu reservieren.

alle monovarianten Gleichgewichte gültige thermodynamische Gleichung [1]):

$$T\frac{dp}{dt} = \frac{Q}{dV} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Hierin ist die Wärme Q nötig, um x Mol. B und $(1-x)$ Mol. A zu der eutektischen Lösung zusammenzuschmelzen.

Wäre die Mischungswärme der genannten Flüssigkeiten gleich Null, also im Falle idealer Lösungen, so wäre diese Schmelzwärme:

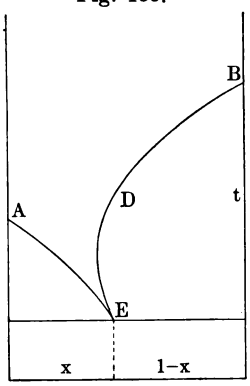
$$Q = x\,Q_1 + (1-x)\,Q_2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

wenn Q_1 und Q_2 die molekularen Schmelzwärmen der Komponenten B und A darstellen.

Ist die Mischungswärme nicht gleich Null, so gilt diese einfache Beziehung nicht mehr. Statt die Mischungswärme in Rechnung zu ziehen, kann man die Gleichung (2) noch benutzen, wenn man für Q_1 und Q_2 die molekulare differentielle Lösungswärme der beiden Komponenten in die eutektische Lösung nimmt (S. 290).

Sind die Mischungswärmen klein genug, so bleiben auch diese Lösungswärmen beide sicher positiv (Wärme ist nötig zum Lösen) und damit auch das Zeichen der Umwandlungswärme Q in Gleichung (1). Dies ist der Fall, wenn die beiden t, x-Kurven, die für einen bestimmten Druck auf den Lösungsflächen gezogen werden können und sich in einen Punkt der eutektischen Kurve vereinigen, die gewöhnliche Gestalt haben. Hätte dagegen z. B. die Lösungskurve der Komponente B beim Zusammentreffen im eutektischen Punkt die Richtung wie DE (Fig. 133), so wäre (S. 313) die Lösungswärme von B, also Q_1, negativ. Nun ist aber im eutektischen Punkt nach Dahms (S. 292):

Fig. 133.



$$\frac{dx}{dt} : \frac{d(1-x)}{dt} = x\,Q_1 : (1-x)\,Q_2,$$

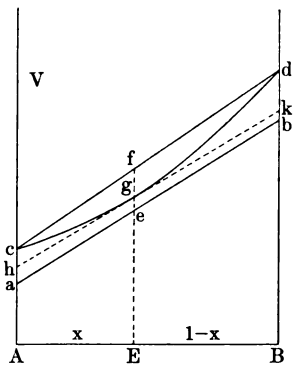
[1]) Die Anwendbarkeit dieser Gleichung für die eutektische Kurve wurde von mir betont: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 5, 404 (1886).

worin $\frac{dx}{dt}$ die Richtung von DE und $\frac{d(1-x)}{dt}$ die Richtung von AE im Punkte E ist. Weil nun ersterer Quotient der kleinste ist, so muſs xQ_1 kleiner sein als $(1-x)Q_2$ und deshalb auch in diesem Fall die Summe beider, also Q aus Gleichung (2), noch positiv sein. Das Zeichen der Umwandlungswärme der beiden festen Phasen in die eutektische Lösung bleibt daher positiv.

Ganz allgemein hätte sich dies bereits aus dem Umstande folgern lassen, daſs die beiden Kurven sich in E begegnen; denn damit geht notwendig die totale Erstarrung unterhalb E zusammen; diese muſs daher Wärme entwickeln und der umgekehrte Vorgang also Wärme binden.

b) Die Volumänderung beim Zusammenschmelzen. Weniger einfach steht es dagegen mit der Volumänderung dV in Gleichung (1). Betrachten wir die Fig. 134, worin die Molekularvolumina dargestellt sind. Aa sei das Volum von festem, Ac von flüssigem A; ebenso Bb für festes, Bd für flüssiges B. Die Schmelzausdehnungen sind dann $dV_2 = ac$ und $dV_1 = bd$. Bildeten nun die beiden Komponenten ideale Lösungen, so wäre das Volum der eutektischen Lösung Ef und des eutektischen festen Komplexes Ee, daher die Ausdehnung beim Schmelzen: $dV = ef$.

Fig. 134.



Man sieht leicht in der Figur, daſs diese Gröſse sich zu dV_1 und dV_2 folgendermaſsen verhält:

$$dV = x\,dV_1 + (1-x)\,dV_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Ist dagegen die Lösung nicht ideal, so wird das Molekularvolum der Lösungen nicht durch die Gerade cd, sondern durch eine Kurve wie cgd dargestellt, wobei also Kontraktion bei der Mischung vorausgesetzt ist.

Der Wert von dV muſs daher um den Betrag fg vermindert werden:

$$dV = ef - fg = eg.$$

Zu demselben Resultat würde man auch gelangen, wenn man die Volumänderung beim Schmelzen des eutektischen Gemisches als die Summe der Volumänderung beim Lösen von xB und $(1-x)A$ in der eutektischen Lösung auffafst. Man bekommt (nach S. 401) die molekularen Volumänderungen, indem man eine Tangente in g an die Kurve legt, ah ist dann die Volumänderung pro Molekel A, bk für B. Nun ist wieder in der Figur:

$$ge = x \,.\, bk + (1-x)\,ah.$$

Daher bliebe die Gleichung (3) auch für nichtideale Lösungen brauchbar, wenn man für dV_1 und dV_2 nicht die Schmelzausdehnungen der reinen Komponenten, sondern die Volumänderung beim Lösen in der eutektischen Lösung nimmt [1]).

Bei vielen Gemischen, die nicht viel von idealen Lösungen abweichen, wird die Krümmung der Kurve cgd so gering sein, dafs die Linie ab gänzlich unterhalb derselben liegt, und demnach der Wert für dV stets positiv ist. So wird es wohl bei der grofsen Mehrzahl der binären Gemische organischer Stoffe sein.

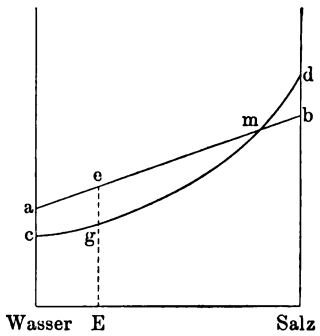
In zweiter Linie wäre es jedoch denkbar, dafs, wiewohl die beiden Komponenten sich beim Schmelzen ausdehnen, wegen starker Krümmung der Kurve cgd dennoch die Linie ab dieselbe durchschnitte. Es würde dann zwei Schnittpunkte geben. Wenn die Zusammensetzung der eutektischen Lösung sich zwischen diesen beiden befindet, wäre dV negativ, aufserhalb beider dagegen positiv. Derartige Beispiele sind jedoch bis jetzt nicht bekannt.

In dritter Linie betrachten wir den Fall, der bei den eutektischen Punkten von Wasser und Salzen vorliegt. Wie wir oben bereits (S. 402) gesehen haben, ist hier die Volumänderung beim Lösen des Salzes in Wasser und nicht zu konzentrierten Lösungen sehr oft negativ. Aufserdem ist die Volumänderung beim Lösen des Eises ganz sicher stark negativ; daher ist die

[1]) Praktisch ist es am leichtesten, bei gewöhnlichem Druck dV aus dem spezifischen Gewicht der festen Komponenten und demjenigen der eutektischen Lösung zu bestimmen. Bei höheren Drucken ist wohl die direkte Bestimmung der Volumdifferenz in einer kalibrierten Schmelzröhre am einfachsten.

Volumänderung beim Schmelzen des Eutektikums (Kryohydrat) hier meistens wohl negativ (Kontraktion). Man sieht das am leichtesten in Fig. 135, wo jetzt der Punkt a, Volum des Eises, oberhalb c liegt. Die Linie ab schneidet daher die Kurve (einmal) in m. Dieser Punkt wird gewöhnlich bei viel gröfserer Konzentration an Salz liegen, als mit der eutektischen Lösung korrespondiert. Deshalb ist $dV = -eg$ hier wohl stets negativ.

Fig. 135.



Ich fand [1]) dies durch Berechnung nach den Angaben von Guthrie sogar für diejenigen Kryohydrate bestätigt, die am salzreichsten sind. Ebenso findet Kontraktion statt beim Zusammenschmelzen der Eutektika aus Eis und den S. 412 genannten Gashydraten. Dagegen ist dV bei den beiden anderen dort genannten Eutektika positiv.

c) Richtung der eutektischen Kurve. Aus dem Vorigen erhellt also, dafs in Gleichung (1) Q stets positiv ist, dV dagegen sowohl positiv als negativ sein kann. Deshalb nimmt die Temperatur auf der eutektischen Kurve bei Druckerhöhung zu oder ab $\left(\frac{dt}{dp} + \text{ oder } -\right)$, je nachdem das Eutektikum unter Ausdehnung oder Kontraktion schmilzt.

Ersteres wird der Fall sein bei vielen organischen Eutektika, letzteres bei vielen (vielleicht allen) Kryohydraten. Die zweierlei Lage der Kurve EP ist bereits in Fig. 74 I und II (S. 153) gezeichnet, wo der Einfluſs, den diese Lage auf die Art der Umwandlung im Quadrupelpunkt hat, besprochen wurde.

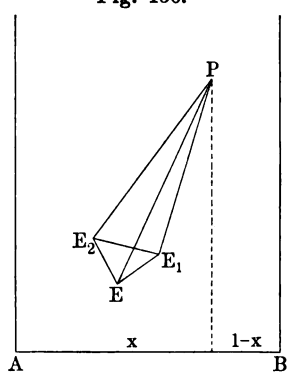
In der gegebenen Ableitung wurde die Richtung der eutektischen Kurve aus dem Zeichen der Volumänderung geschlossen. Daneben ist noch eine andere Betrachtungsweise möglich, welche

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 6, 300 (1887); Auszug: Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 479 (1888).

ın Nutzen hat, dafs sie sich anknüpft an die Gestalt der beiden ɔsungsflächen in der Nähe der eutektischen Kurve. Wir haben eselbe bereits bei der Beschreibung der Raumfigur in § 3 anführt und gezeigt[1]), wie die eutektische Kurve sich bei steigendem :ucke zu höheren Temperaturen bewegt, wenn die p, x-Kurven ır beiden Flüssigkeitsflächen sich bei steigendem Druck in einem ınkte P begegnen. Damals wurde bereits bemerkt, wie dies ıch auf zweierlei Weise stattfinden kann, zuerst wenn die p, x-ırve der an A gesättigten Lösungen rechtsläufig, und die andere ıksläufig ist, wie in Fig. 62 und 65; zweitens wenn beide rechtsler linksläufig sind, wie in Fig. 67. Es bleibt nun noch übrig . zeigen, wie diese Richtungen mit einer Ausdehnung bei der ɛrflüssigung des Eutektikums zusammenhängen, wie die Richtung ır eutektischen Kurve erheischt.

Für den ersten Fall wurde dies früher (S. 141) bereits geigt, indem die Richtung der p, x-Kurven in Fig. 62 beweist, ıfs die Löslichkeit beider Komponenten sich bei Druckvergröfseıng vermindert, also die Lösung einer jeden mit Ausdehnung ırknüpft ist. Deshalb gilt das auch r die Auflösung beider in der eutekɔchen Lösung.

Fig. 136.



Für den zweiten Fall, Fig. 67, ist e Volumänderung beim Lösen der ɔiden Komponenten im Zeichen verhieden und es bleibt also noch zu ɔweisen, dafs, wenn die Begegnung ɛr zwei p, x-Kurven bei steigendem ruck stattfindet, die Volumänderung ɔi der gemeinschaftlichen Lösung ɔnnoch positiv ist (Ausdehnung). Dies ɔ jetzt durch Benutzung der Gleichung (21) (S. 398) für die x-Kurven möglich. Wählen wir dazu den Fall Fig. 67 I, der er in Fig. 136 reproduziert sei, wo die eutektische Lösung P s x Mol. B und $(1 - x)$ Mol. A besteht. In diesem Punkt

[1]) Seiten 123 und 138 bis 142.

wird nun die Richtung der Lösungskurve $E_1 P$ für festes B durch die Gleichung

$$\frac{dlx}{dp} = \frac{-dV_1}{RT}$$

und diejenige für die Lösungskurve $E_2 P$ von festem A durch

$$\frac{dl(1-x)}{dp} = \frac{-dV_2}{RT}$$

dargestellt.

Daraus folgt, weil die Kurven für dieselbe Temperatur gelten:

$$\frac{dx}{dp} : \frac{d(1-x)}{dp} = x\,dV_1 : (1-x)\,dV_2\ ^1).$$

Hierin ist wegen der Richtung der beiden Kurven $\frac{d(1-x)}{dp}$ (Kurve $E_2 P$) gröfser als $\frac{dx}{dp}$ (Kurve $E_1 P$); deshalb mufs auch $(1-x)\,dV_2$ gröfser sein als $x\,dV_1$. Wiewohl nun dV_1, wegen der Richtung der Kurve $E_1 P$, negativ ist (Kontraktion beim Lösen), so bleibt dennoch die Volumänderung beim Verflüssigen des Eutektikums

$$dV = x\,dV_1 + (1-x)\,dV_2$$

positiv, was zu beweisen war.

Bis jetzt ist nichts näheres über die p, x-Kurven in der Nähe der eutektischen Kurve bekannt. Nur ist wahrscheinlich, dafs bei vielen organischen Gemischen die Lage der Fig. 62 am häufigsten sein wird. Die Lage der Fig. 67 würde nur für den S. 418 besprochenen Fall denkbar sein, dafs die Volumlinie ab die Volumkurve der Lösungen schnitte und die eutektische Lösung zu einem Punkte gehörte, wo dV noch positiv war.

Betrachten wir zuletzt eine eutektische Kurve, die sich bei steigendem Druck zu niedrigeren Temperaturen hinbewegt, so sind in Fig. 66 (S. 139) und Fig. 68 (S. 142) bereits die Lagen der p, x-Kurven der beiden Flüssigkeitsflächen gegeben, die dann möglich sind.

Der Beweis, dafs dies mit einer negativen Volumänderung beim Verflüssigen des Eutektikums zusammenhängt, läfst sich auf

---

[1]) Diese Gleichung ist derjenigen von Dahms ganz ähnlich, S. 411.

ganz analoge Weise führen wie für den umgekehrten Fall. Die Lage der p, x-Kurven in Fig. 66 ist diejenige, welche in der Nähe der kryohydratischen Kurven vielfach vorkommen wird, weil (S. 418) bei dem grofsen Wassergehalt der meisten eutektischen Lösungen sowohl die Volumänderung beim Lösen des Eises wie des Salzes negativ ist.

Die Lage der Fig. 68 wäre nur möglich bei denselben Volumverhältnissen, für die Fig. 66 gilt, aber mit dem Unterschied, dafs die eutektische Lösung jetzt mit dem Kurventeil übereinstimmen sollte, wofür dV negativ ist. Hierfür sind ebenfalls keine Beispiele bekannt.

Fassen wir das Resultat dieser Betrachtungen zusammen, so ergiebt sich folgender, mit dem auf S. 418 gegebenen gleichwertiger Satz:

Der Wert für $\frac{dt}{dp}$ auf der eutektischen Kurve ist positiv (negativ), je nachdem die p, x-Kurven auf den Lösungsflächen beider Komponenten in der Nähe der Kurve sich bei steigendem oder bei sinkendem Druck begegnen. Ersteres findet statt, wenn die Löslichkeit beider Komponenten mit steigendem Druck abnimmt oder die Abnahme bei der einen stärker ist als die Zunahme bei der anderen. Letzteres findet statt, wenn die Löslichkeit beider Komponenten mit steigendem Druck zunimmt, oder die Zunahme bei der einen stärker ist als die Abnahme bei der anderen [1]).

d) Beispiele. Während bereits im Jahre 1887 [2]) durch meine Untersuchungen mehrere Beispiele von Schmelzkurven binärer Gemische bekannt waren, worin eine feste Phase sich durch Erwärmen in zwei flüssige umwandelt, hat es bis 1895 gedauert, bevor ein Beispiel einer eutektischen Kurve untersucht

---

[1]) Letzterer Teil dieses Satzes wurde für den speciellen Fall einer kryohydratischen Kurve von van Laar zuerst abgeleitet aus einer allgemeinen thermodynamischen Gleichung, worin $\frac{dt}{dp}$ für die eutektische Kurve in $\frac{dx}{dp}$ und $\frac{d(1-x)}{dp}$ ausgedrückt wird: Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 483 (1894) und Lehrb. mathem. Chem. 1901, S. 179. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 6, 299 (1887) und Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 477 (1888).

wurde, nämlich beim System Naphtalin und Diphenylamin, wofür $\frac{dt}{dp} > 0$ ist. Eine kryohydratische Kurve ist noch niemals untersucht.

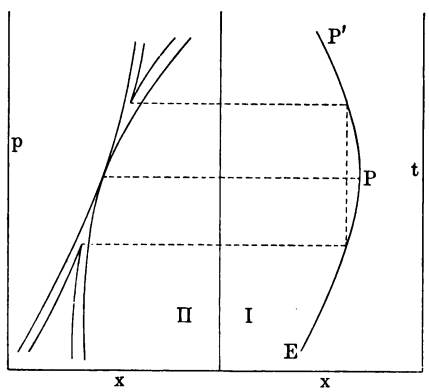
Roloff[1]) füllte mit dem eutektischen Gemisch von 0,301 Naphtalin und 0,699 Diphenylamin ein Gefäfs, woran ein geschlossenes Manometer angeschmolzen war, und bestimmte nun durch Erwärmen den Gleichgewichtsdruck, der sich darin einstellte, wenn noch ein Teil der beiden festen Phasen ungeschmolzen war. Bei atmosphärischem Druck ist die eutektische Temperatur 32,45°. Dieselbe stieg bis 33,12°, wenn der Druck durch die stattfindende Schmelzausdehnung sich bis zu 23,2 Atm. erhob.

Hieraus berechnet sich:

$$\frac{dp}{dt} = 33{,}1 \text{ Atm. pro Grad} \quad \text{oder} \quad \frac{dt}{dp} = 0{,}03^0 \text{ pro Atm.},$$

während er $\frac{dp}{dt} = 32{,}1$ Atm. aus der Gleichung $T\frac{dp}{dt} = \frac{Q}{dV}$ berechnete, nach Einführung der experimentell von ihm bestimmten Werte für die Schmelzwärme und die Schmelzausdehnung des Eutektikums bei atmosphärischem Druck.

Fig. 137.



Die gefundenen Werte sind, wie zu erwarten war, von derselben Gröfsenordnung wie bei den Schmelzkurven einzelner Stoffe[2]); auch hierin kommt ihre Analogie zum Vorschein.

Für geringe Druckunterschiede ist die eutektische Kurve als eine Gerade zu betrachten, bei weiterer Fortsetzung mufs wohl eine Krümmung sich zeigen, weil mit der Änderung von Temperatur, Druck und Konzentration der eutektischen Lösung sich sowohl Q als dV ändern.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 325 (1895). — [2]) Siehe erstes Heft, S. 71.

Unsere Kenntnis darüber ist Null. Es läfst sich jedoch erwarten, dafs ebenso, wie nach Tammanns Untersuchungen [1]) die Änderung von dV beim Fortschreiten auf einer Schmelzkurve zu höheren Drucken viel stärker ist als diejenige von Q, dies auch bei den eutektischen Kurven wahrscheinlich sein wird und daher eine Krümmung wie in EP (Fig. 137 I) wahrscheinlich ist, eventuell auch ein Temperaturmaximum bei P und ein weiterer Teil PP', wo $\frac{dt}{dp}$ negativ ist.

Eine dabei mögliche Lage der p, x-Kurven ist in der nebenstehenden Fig. 137 II angegeben. Bei der Maximumtemperatur findet Berührung der p, x-Kurven der beiden Lösungsflächen statt. Beispiele fehlen.

3. Die Konzentrationsänderung auf der eutektischen Kurve.

a) Ableitung. Die eutektische Kurve in der p, t-Projektion der Raumfigur (Fig. 64) giebt die p, t-Werte für das dreiphasige Gleichgewicht: festes A, festes B und Lösung an. Als monovariantes Gleichgewicht wäre hierbei noch zu berücksichtigen, dafs auch die Konzentration jeder Phase für jedes Paar korrespondierender p, t-Werte eine bestimmte ist, aber mit diesen im allgemeinen veränderlich. Da wir aber jetzt den Fall betrachten, wobei als feste Phasen nur die reinen Komponenten auftreten, so liegen (S. 123) in der Raumfigur die beiden p, t-Kurven GQ und HR in den Seitenebenen, wo die Konzentration der einen oder anderen Komponente Null ist, und es besteht nur für die Raumkurve EP der eutektischen Lösungen die Möglichkeit, dafs sich ihre Zusammensetzung beim Fortschreiten auf der Kurve von E zu P graduell ändert. Unsere Kenntnisse über diese Änderungen sind jedoch äufserst gering.

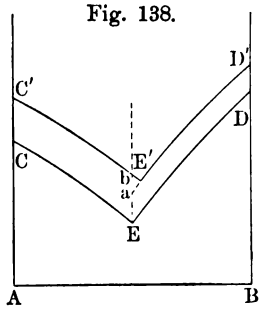
Guthrie [2]) hat die Vermutung ausgesprochen, dafs die Kryohydrate in ihrer Zusammensetzung vom Druck abhängig sein könnten. Sechs Jahre früher war dies mit viel gröfserer Klarheit aus den Gesetzen der Lösungsänderung mit dem Druck von

[1]) Siehe erstes Heft, S. 89 u. 90 und sein seitdem erschienenes Buch: Krystallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903. — [2]) Phil. Mag. (5) 1, 450 (1876).

Guldberg[1]) bereits nachgewiesen; doch blieb seine Bemerkung bis vor kurzem unbekannt. Erst van Laar (l. c.) gab einige streng gültige thermodynamische Formeln für die Änderung der eutektischen Lösung mit dem Druck, welche alle ziemlich komplizierte Form haben. Roloff leitete eine einfachere Formel ab, mittels Annäherungen, die ihren Wert stark beeinträchtigen, und berechnete so für das von ihm untersuchte System Naphtalin und Diphenylamin, dafs der Gehalt der letzteren Komponente in der eutektischen Lösung durch die Druckzunahme 1 Atm. um 0,0059 g zunähme, d. i. um 0,0085 Proz. der vorhandenen Menge. Eine experimentelle Bestätigung steht noch aus, und an anderen Systemen sind weder Berechnungen noch Versuche angestellt. Ebenso wie sich aber das Zeichen von $\frac{dt}{dp}$ für die eutektischen Kurven aus der Richtung der $\frac{dx}{dp}$-Kurven der beiden Lösungsflächen qualitativ sehr einfach ableiten läfst, gelingt dies für den $\frac{dx}{dp}$-Wert der eutektischen Kurve mit Hilfe der $\frac{dt}{dp}$-Werte für die Lösungsflächen.

Wählen wir dazu zuerst den Fall, dafs die Löslichkeit beider Komponenten durch den Druck erniedrigt wird. Legen wir einen t, x-Schnitt durch die beiden Lösungsflächen bei einem willkürlichen Druck, und seien (Fig. 138) CE und DE die Lösungskurven für A und B und E der eutektische Punkt. Bei etwas gröfserem Druck gelten dann die Kurven $C'E'$ und $D'E'$ und der eutektische Punkt E'.

Fig. 138.



In Übereinstimmung mit dem Vorigen liegt dieser Punkt nun bei höherer Temperatur. Was die Konzentration der Lösung anbetrifft, so ist in der Figur der Gehalt an B in E' gröfser als in E.

[1]) Ostwalds Klassiker Nr. 139, S. 60. Guldberg nannte das Eutektikum, dessen Natur als Konglomerat zweier festen Phasen damals noch nicht richtig erkannt war, die „charakteristische Verbindung".

Wenn wir jetzt die Vertikallinie Eab ziehen, so ist darin offenbar Ea der Temperaturzuwachs bei Druckerhöhung für die an B gesättigte Lösung von der Konzentration des eutektischen Punktes; Eb ebenso für die an A gesättigte Lösung bei gleicher Druckerhöhung.

Nun sind in der Figur Ea und Eb beide positiv (die Temperatur wird mit dem Druck erhöht), aber $Eb > Ea$. Damit hängt zusammen, dafs E' rechts von E liegt, daher ist die Konzentration der eutektischen Lösung an B durch Druckerhöhung vergrößert.

Wäre umgekehrt $Ea > Eb$ gewesen, so würde E' zur linken Seite von E liegen.

Wir kommen somit zu dem Satz: der Gehalt der eutektischen Lösung nimmt bei steigendem Druck in Bezug auf diejenige Komponente zu, deren t, p-Kurve einen kleineren Wert für $\frac{dt}{dp}$ aufweist als die andere.

Hierbei sind die $\frac{dt}{dp}$-Werte für die p, t-Kurven der eutektischen Lösung zu nehmen. Bisweilen werden diese wenig verschieden sein von den $\frac{dt}{dp}$-Werten für die Schmelzkurven der reinen Substanzen (S. 395), bisweilen dagegen sehr viel.

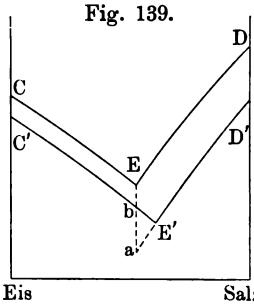
Im Beispiel von Roloff ist für die Schmelzkurve des Naphtalins $\frac{dt}{dp} = 0{,}036$, des Diphenylamins 0,024; deshalb mufs sich dann, wie Roloff berechnete, der Gehalt am Diphenylamin bei Druckerhöhung vermehren.

Obiger Satz bleibt auch für andere mögliche Lagen der t, x-Kurven gültig. So z. B. für den Fall der meisten kryohydratischen Kurven [1]). Daselbst wird die Löslichkeit von Eis sowie von Salz durch Druck erhöht, deshalb liegen hier die Kurven $C'E'$ und $D'E'$ und der eutektische Punkt E' bei höherem Druck niedriger als zuvor (Fig. 139 a. f. S.). Damit der Gehalt

[1]) Hierfür wurde er bereits von van Laar aus seiner Formel für $\frac{dx}{dp}$ der eutektischen Kurve abgeleitet.

an B (Salz) wieder zunehme, muſs jetzt $Ea > Eb$ sein, deshalb der $\frac{dt}{dp}$-Wert an der Salzkurve gröſser sein als an der Eiskurve; beide sind aber negativ, deshalb ist absolut: $\left(\frac{dt}{dp}\right)_B < \left(\frac{dt}{dp}\right)_A$.

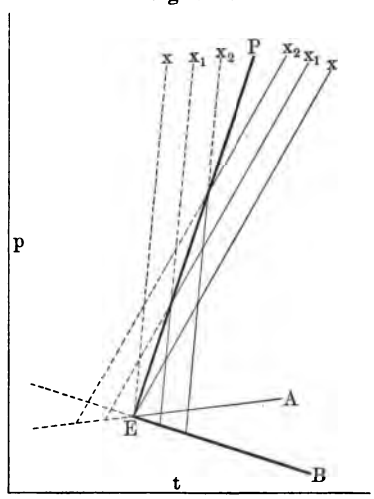
Fig. 139.



Vielleicht liegen die Dinge wirklich so bei den kryohydratischen Kurven, weil der negative Wert der Eiskurve so gering ist: $\frac{dt}{dp} = -0{,}0074$ [1]). Die kryohydratischen Lösungen würden dann bei Druckerhöhung konzentrierter werden. Als dritte Möglichkeit wäre noch der Fall zu betrachten, wo die eine t, x-Kurve durch Druckerhöhung erhöht, die andere erniedrigt wird; doch bleibt die Schluſsfolgerung dieselbe.

b) Lage der p, t-Kurven. Wir wollen schlieſslich noch in den folgenden Fig. 140 und 141 eine Darstellung der p, t-Kurven auf den beiden Lösungsflächen geben in der Umgebung der eutektischen Kurven, welche mit den Fig. 138 und 139 übereinstimmen.

Fig. 140.

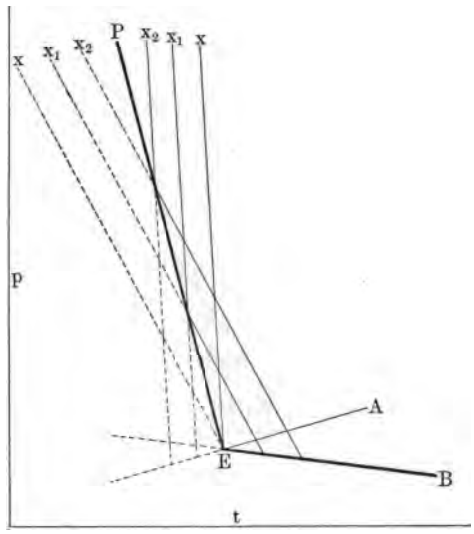


Dazu ist eine p, t-Projektion genügend. In derselben sind EA und EB Teile der Lösungskurven bei Dampfdruck. Die p, t-Kurven müssen von diesen Kurven ausgehen und laufen in Fig. 140 bei steigendem Druck beide zu höheren Temperaturen; auf der Fläche für festes B aber steiler als auf der Fläche für festes A. Daher schneiden die beiden Flächen einander in der eutektischen Kurve EP derart, daſs auf der A-Fläche die unteren,

[1]) Erstes Heft, S. 71.

auf der B-Fläche die oberen Teile der p, t-Kurven metastabil werden (gestrichelte Teile). Der Gehalt an B, wofür die p, t-Kurven gelten, nimmt auf der A-Fläche zu, wenn man auf der Kurve AE von A nach E fortschreitet, auf der B-Fläche dagegen, wenn man auf der Kurve EB von E nach B geht. Deshalb schreitet der Gehalt an B auf beiden Kurvenscharen von x bis x_2 fort und es kommt auch auf diese Weise zum Vorschein, wie dieser Gehalt mit steigendem Druck auf der eutektischen Kurve zunimmt. Für Fig. 141 ist die Sachlage nach dem Vorhergehenden sofort deutlich.

Fig. 141.



c) Bedeutung für die Geologie. Die Anderung der Konzentration des Eutektikums bei steigendem Druck setzt uns jetzt in den Stand, die von Bunsen bereits (S. 409) berührte Frage, inwieweit der Druck eine Änderung in der Reihenfolge der Krystallisation einer Silikatschmelze bewirken kann, genauer zu betrachten. Natürlich beschränken wir uns jetzt auf binäre Gemische.

Die Beantwortung dieser Frage konnte nicht mit Erfolg versucht werden, solange die aus der Phasenlehre abzuleitenden Erstarrungsweisen binärer Gemische in ihrer Bedeutung für die Silikatschmelzen nicht richtig erkannt waren. Meine oben (S. 241 bis 246) über diesen Gegenstand gegebene Auseinandersetzung ist nun vor kurzem durch die Untersuchungen von Vogt[1]) völlig bestätigt worden. Bei gewöhnlichem Druck steht also fest, daſs

[1]) Die Silikatschmelzlösungen. Christiania 1903. Eine Übersicht seiner Resultate habe ich in der Ergänzung zu S. 246 gegeben.

auch bei binären Silikatgemischen die Ausscheidungsfolge abhängig ist von der Konzentration des Gemisches und seines Eutektikums, und letztere wieder von den Schmelzpunkten der Komponenten und der Richtung ihrer Lösungskurven.

Nun hat man aber bei der Besprechung der jetzigen Frage [1]) nur die Änderung der Schmelzpunkte der beiden Komponenten in Betracht gezogen, um daraus zu schliefsen, ob sich die Schmelzpunktreihe derselben bei Druckerhöhung erhält oder umkehrt.

Mit Sicherheit ist darüber nicht viel zu sagen, weil bis jetzt von Barus [2]) nur die Schmelzpunktserhöhung von Diabas bestimmt wurde. Er fand dafür: $\frac{dt}{dp} = 0{,}025^0$ pro Atm.

Die Geologen scheinen wohl allgemein der Meinung, dafs dieser Wert bei anderen Silikaten nicht viel verschieden sein wird. Jedoch wäre dadurch bei geringem Unterschied im Schmelzpunkt der beiden Komponenten eine Umkehrung ihrer Reihenfolge sehr wohl bei höherem Druck möglich. Aber daraus folgt noch nichts für die Änderung der Reihenfolge der Krystallisation der beiden Komponenten aus der Schmelze. Dieselbe hängt dagegen ausschliefslich von der Änderung der Konzentration der eutektischen Lösung ab, wie sich folgendermafsen zeigen läfst:

Fig. 142.

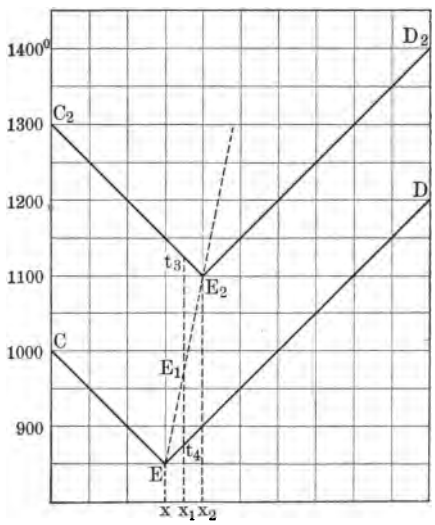


Fig. 142 enthält zwei Paare von Schmelzkurven: CE und DE, die für atmosphärischen Druck gelten, C_2E_2 und D_2E_2, die für

[1]) Siehe die Litteratur bei Vogt, S. 139. — [2]) Bull. U. S. Geol. Survey 1893, No. 103.

10 000 Atm. gelten mögen. Ein derartiger Druck würde einer Magmahöhe von etwa 35 km entsprechen. Einfachheitshalber sind die Schmelzkurven als Geraden gezeichnet und es ist die Schmelzpunktserniedrigung beider Komponenten gleich 5° pro Mol.-Proz. genommen. Bei Salzen und Silikaten (S. 239 und Ergänzung zu S. 264) ist dieser Betrag nicht ungewöhnlich.

Für die Komponente A ist nun die Schmelztemperaturerhöhung $\frac{dt}{dp} = 0{,}03°$, für $B = 0{,}02°$ pro Atm. genommen, daher ist die Distanz $CC_2 = 300°$, $DD_2 = 200°$. Einfachheitshalber und mangels genauerer Kenntnis ist weiter vorausgesetzt, dafs die $\frac{dt}{dp}$-Werte für alle Punkte der Kurven auch bei Änderung der Konzentration den Werten für die reinen Komponenten gleich bleiben, daher $C_2E_2 \parallel CE$ und $D_2E_2 \parallel DE$ laufen.

Unter dieser Voraussetzung ist dann die Verschiebung des eutektischen Punktes von E nach E' (also für 10 000 Atm.) 10 Mol.-Proz. Vermehrung des Gehaltes an B. Hätte man für B den gröfseren Wert für $\frac{dt}{dp}$ genommen, so wäre die Verschiebung in der anderen Richtung gleich grofs. Wenn die Kurven Gerade sind, ist dieser Betrag auch unabhängig von der Lage der Schmelzpunkte; dadurch wird wohl die Lage von E, aber nicht der Betrag seiner Verschiebung bei Druckerhöhung geändert, wie man leicht graphisch ableitet.

Auf dieselbe Weise sieht man auch leicht in der Figur, dafs, wenn der Unterschied der $\frac{dt}{dp}$-Werte für die beiden Stoffe $d \times 0{,}01°$ ist und die Depression der Schmelzpunkte durch die andere Komponente $D°$ pro Mol.-Proz., die Verschiebung des Punktes E pro 10 000 Atm.

$$\frac{d}{D} \times 50 \text{ Mol.-Proz. ist.}$$

In der Fig. 142 war $d = 1$ und $D = 5$, deshalb die Verschiebung 10 Proz.

Es ist bis jetzt unmöglich zu sagen, ob die Differenz der

Schmelzpunktserhöhungen durch Druck bei den Silikaten sich dem Betrage 0,01° nähern kann oder meistens geringer ausfällt[1]); D kann aber auch geringer sein als 5°, daher sind Beträge von 10 Proz. Änderung der Lage des eutektischen Punktes bei 10000 Atm. Druckerhöhung wohl nicht ausgeschlossen.

Fragen wir jetzt, auf welche Weise diese Änderung die Erstarrungserscheinungen in einem Magma beeinflussen kann, so sind dabei so viele Umstände in Betracht zu ziehen, dafs wir nur ein paar Hauptfälle besprechen können.

Es sei erstens ein Magma von solcher Tiefe, dafs darin durch sein eigenes Gewicht in der unteren Schicht ein Druck von 10000 Atm. bestehe. Es sei weiter die Konzentration und die Temperatur in allen Schichten dieselbe. Für die untere Schicht sind dann die Kurven C_2E_2 und D_2E_2 gültig, für die obere CE und DE.

Nehmen wir jetzt eine Konzentration x_1, welche sich zwischen den Konzentrationen x und x_2 der Punkte E und E_2 befindet, so gilt diese für einen eutektischen Punkt E_1, der zu einem mittleren Druck und also zu einer mittleren Schicht vom Magma gehört[2]).

In der unteren Schicht wird die Krystallisation mit der Ausscheidung von A bei t_3 anfangen, bis bei t_2 das Eutektikum E_2 erstarrt. In der mittleren Schicht, für welche x_1 der Zusammensetzung seines Eutektikums E_1 entspricht, wird sich ohne vorhergehende Ausscheidung der einen oder anderen Komponente sofort das Eutektikum bei t_1 bilden. In der oberen Schicht schliefslich fängt aus demselben Magma bei t_4 die Ausscheidung der Komponente B zuerst an, während bei t die Krystallisation des Eutektikums erfolgt.

Wir kommen also zu der Schlufsfolgerung, dafs für alle Konzentrationen, die zwischen denjenigen des Eutektikums E_2 bei

---

[1]) Nach Tammann bewegen sich die bekannten $\frac{dt}{dp}$-Werte fast alle zwischen 0,02° und 0,035°. — [2]) Wenigstens wenn vorausgesetzt wird, dafs die Tiefe des Magmas nicht so grofs ist, dafs die eutektische Temperatur ein eventuelles Maximum (Fig. 137) erreichen kann.

10000 Atm. und E bei 1 Atm. liegen, in der unteren Schicht sich zuerst A ausscheidet, nachher das Eutektikum E_2; dafs bei abnehmender Tiefe die Menge von zuvor ausgeschiedenem A abnimmt, bis dieselbe in einer bestimmten Schicht Null wird; dafs bei noch geringerer Tiefe die Rollen wechseln und fortan B zuerst auskrystallisiert und in zunehmender Quantität, je geringer die Tiefe wird. Zu gleicher Zeit hat sich die Zusammensetzung des Eutektikums in den aufeinanderfolgenden Schichten von E_2 bis E verschoben und ihre Erstarrungstemperatur von t_2 bis t erniedrigt. Es ist leicht einzusehen, dafs die Umkehrung der ersten Krystallisation bei den Konzentrationen geringer als x und gröfser als x_2 fehlt, weil bei ersteren stets A, bei letzteren stets B zuerst auskrystallisiert. Die Änderung des Eutektikums von der unteren bis zur oberen Schicht und die Erniedrigung der Temperatur seiner Bildung bleibt aber dieselbe, wie für die Konzentrationen zwischen x und x_2. Der Ort, wo sich die erste Krystallisation ändert, hängt von der Konzentration des Magmas ab; je näher an x um so höher, je näher an x_2 um so niedriger wird er sich befinden.

Ist die Temperatur in allen Tiefen nicht dieselbe, aber nimmt dieselbe mit der Tiefe beständig zu, so sind zwei weitere Fälle zu unterscheiden. Nimmt dieselbe weniger rasch zu als die eutektische Temperatur, die dem Drucke dieser Tiefe entspricht, so bleibt die Reihenfolge der Erstarrung wie oben. Im umgekehrten Fall beginnt dagegen die Krystallisation auf der Oberfläche; die Krystalle sinken nach unten, werden dort resorbiert, bewirken dadurch Temperaturerniedrigung der tieferen Schichten und bereiten also auch deren Erstarrung vor. Zu gleicher Zeit aber wird dadurch eine Differenz in der Zusammensetzung der Schichten verursacht, die dem Wechsel der ersten Ausscheidung förderlich ist.

Es erhellt aus dieser Darstellung, wie viel verwickelter die Frage nach dem Einflufs des Druckes auf die Reihenfolge der Ausscheidungen aus demselben Magma ist, als die Geologen bis jetzt meinten.

Da die Umkehrung nur in einem bestimmten Konzentrationsintervall möglich ist, so ist auch begreiflich, dafs man vielfach

keinen Unterschied in der Reihenfolge der ersten Krystallisation bei gröfserem oder gewöhnlichem Druck konstatiert hat, worauf auch Vogt hinweist (l. c. S. 143).

Dagegen ist die Untersuchung der eutektischen Gebilde bei den Mineralien bis jetzt viel zu unbedeutend gewesen, um ein Urteil über die Verschiebung ihrer Zusammensetzung mit dem Druck zu ermöglichen.

Schliefslich ist daran zu erinnern, dafs es bei den Mineralien wohl fast keine Eutektika binärer Gemische giebt, und der Druckeinflufs bei ternären und noch komplizierteren Eutektika verwickelter und bis jetzt weder theoretisch noch praktisch studiert ist.

§ 6. Phasenkomplexe in binären Systemen, worin die Komponenten Polymorphie aufweisen.

Es wurde bis jetzt vorausgesetzt, dafs in allen Phasenkomplexen jede Komponente nur in einer einzigen festen Form auftreten konnte. Es bleibt daher schliefslich noch übrig, die Änderungen zu betrachten, welche in den zuvor beschriebenen Phasengleichgewichten auftreten können, wenn eine oder beide Komponenten in mehreren festen Phasen sich vorfinden können, die entweder im Verhältnis der Enantiotropie oder der Monotropie zu einander stehen.

I. Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen im Falle der Enantiotropie.

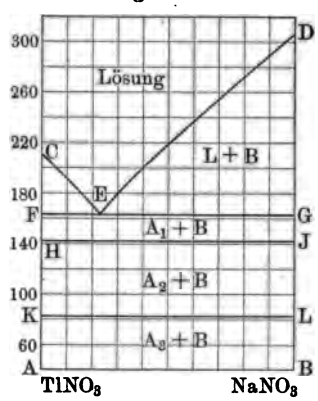
Wir wollen diese Erscheinungen zuerst bei gewöhnlichem Druck betrachten und haben dann zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem die Umwandlungstemperatur (oder Temperaturen) der festen Phasen der einen oder anderen Komponente niedriger oder höher liegt als die eutektische Temperatur des binären Systems.

1. Die Umwandlungen finden nur in den festen Komplexen statt.

Dieser Fall tritt ein, wenn die Umwandlungstemperatur niedriger liegt als die eutektische Temperatur des binären Systems. Mir ist bis jetzt nur ein einziges Beispiel bekannt, das System $TlNO_3 + NaNO_3$, dessen Verhalten ich einer Privatmitteilung

von Herrn van Eyk verdanke. Ersteres Salz kommt[1]) in drei Formen vor; bei der Erstarrung entsteht eine reguläre Form, die bei Abkühlung bis 142,5° in eine rhomboëdrische, und weiter bei 80° in eine rhombische Form sich umwandelt. In nebenstehender Fig. 143 ist $TlNO_3$ als die Komponente A genommen, und diese festen Phasen werden durch A_1, A_2 und A_3 angedeutet. Das $NaNO_3$ zeigt keine Umwandlung.

Fig. 143.



Der eutektische Punkt der Gemische beider Nitrate liegt bei 164°, also oberhalb des ersten Umwandlungspunktes des $TlNO_3$, daher erstarren die Gemische zu $A_1 + B$. Die Erstarrungskurven CE und ED sind bereits oben angeführt[2]).

Kühlt man jetzt die erstarrten Gemische weiter ab, so erreicht man bei H die erste Umwandlungstemperatur des $TlNO_3$. Befindet sich nun das $TlNO_3$ als reine Krystalle neben denjenigen des $NaNO_3$, so kann seine Umwandlungstemperatur durch deren Gegenwart auch nicht beeinflufst werden und es mufs daher die Umwandlung in allen Gemischen bei derselben Temperatur, daher in Punkten der Horizontallinie HI stattfinden. Hier verwandelt sich das Konglomerat der Krystalle $A_1 + B$ in $A_2 + B$ und ebenso dieses aufs neue auf der Linie KL in $A_3 + B$ um. Nur wenn statt des reinen $TlNO_3$ Mischkrystalle mit einem gröfseren oder kleineren Gehalt an $NaNO_3$ sich bei der Erstarrung gebildet hätten, würde dadurch auch die Umwandlungstemperatur des $TlNO_3$ in diesen Mischkrystallen beeinflufst und (wie im dritten Heft besprochen werden soll) entweder erhöht oder erniedrigt werden können. Nun fand van Eyk aber an mehreren erstarrten Gemischen mittels der thermischen Methode[3]) dieselben Umwandlungstemperaturen wie bei reinem $TlNO_3$, was darauf deutet, dafs das $TlNO_3$ bei der Erstarrung keine nachweisbare Beimischung von $NaNO_3$ enthält.

[1]) Erstes Heft, S. 126. — [2]) Dieses Heft, S. 233. — [3]) Ibid. S. 168.

Ähnliche Umwandlungen einer festen Komponente in erstarrten binären Gemischen sind vor kurzem von Zawidzki[1]) an NH_4NO_3 und von Ussow[2]) an KNO_3 beobachtet, beide in Gemischen mit $AgNO_3$ (siehe auch S. 437 und Fig. 145). Die Sachlage ist dabei etwas verwickelter, weil sich aus den Schmelzen im eutektischen Punkt neben NH_4NO_3 und KNO_3 jedesmal nicht das $AgNO_3$ selbst, sondern ein Doppelsalz mit dem anderen Nitrat abscheidet. Die Umwandlungen finden also neben diesem Doppelsalz statt. Beim NH_4NO_3 sind es die zwei Umwandlungen bei 85° und 35°, welche neben festem Doppelsalz auftreten; bei KNO_3 ist es die eine bekannte Umwandlung bei 125,5°. Auch in diesen Beispielen waren die Umwandlungstemperaturen denjenigen der reinen Nitrate gleich, so dafs dieselben in den erstarrten Gemischen ohne merkbare Bildung von Mischkrystallen abgeschieden worden sind.

Was die Leichtigkeit der Umwandlung einer Komponente in einem erstarrten Gemisch neben einer zweiten (oder eventuell Verbindung) anbelangt, so zeigte es sich bei diesen Untersuchungen, dafs sie durch feines Pulverisieren des erstarrten Gemisches sehr gefördert wurde. Natürlich mufs die Umwandlung, durch welche Äufserung sie auch angezeigt wird, desto schwächer hervortreten, je mehr die Menge der Komponente im festen Gemisch abnimmt, in Fig. 143 demnach auf der Linie *HI* von *H* nach *I*, ebenso auf *KL* von *K* nach *L*. Es scheint aber die Anwesenheit der zweiten festen Phase bisweilen überdies hemmend zu wirken, so beim KNO_3 in den Gemischen mit $AgNO_3$, während die beiden Umwandlungen des NH_4NO_3 durch die Anwesenheit des Doppelsalzes wenig beeinträchtigt wurden.

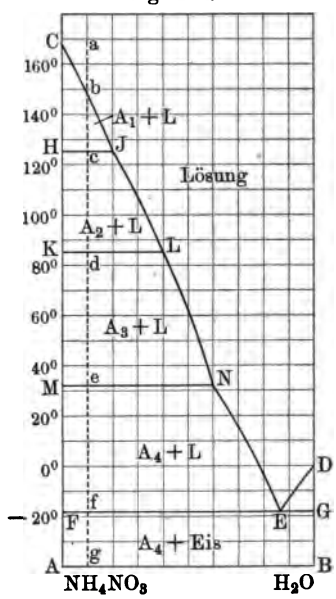
2. Die Umwandlungen finden neben Lösung statt.

a) Schema der Umwandlung und Erstarrung. Wenn die eutektische Temperatur eines binären Systems niedriger liegt als die Umwandlungstemperatur einer seiner Komponenten, so kann man die zweite Komponente als Lösungsmittel auffassen, und es ist demnach eine gesättigte Lösung der anderen Komponente

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 47, 721 (1904). — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 38, 419 (1904).

bei ihrer Umwandlungstemperatur existenzfähig. Die zweite Form kann ebenso bei dieser Temperatur eine gesättigte Lösung bilden, und diese beiden müssen identisch sein. Wird nämlich vorausgesetzt, dafs beide Phasen nichts vom Lösungsmittel in sich aufnehmen, so kann auch ihre Umwandlungstemperatur durch die Gegenwart eines Lösungsmittels nicht geändert werden, und dazu ist nötig, dafs sie beide bei dieser Temperatur eine identische Lösung [1]) geben, sonst wäre durch Vermittlung dieser Lösung eine Umwandlung möglich, wobei z. B. die am leichtesten lösliche Modifikation in die andere umgewandelt werden könnte.

Fig. 144.



Auf Grund dieser Tatsache kommen wir zu folgendem Schema (Fig. 144) der Umwandlungen und Erstarrungen, das für das System $NH_4NO_3 + H_2O$ bei atmosphärischem Druck gelten kann.

CI, *IL*, *LN* und *NE* sind die Schmelz- oder Lösungskurven der aufeinanderfolgenden festen Formen des Ammonnitrats (A_1 bis A_4), *ED* die Eiskurve.

Die Punkte *I*, *L* und *N*, welche die Lösungen angeben, die sowohl neben A_1 wie A_2 usw. existenzfähig sind, liegen auf derselben Höhe wie die Punkte *H*, *K*, *M*, welche die Umwandlungspunkte des Ammonnitrats darstellen.

Betrachten wir jetzt ein System mit einer Konzentration, die durch *g* dargestellt wird, so werden sich alle Zustandsänderungen desselben beim Verfolgen der Vertikallinie *ga* ablesen lassen. Fangen wir oben an, so bildet das System von *a* bis *b* eine homogene Lösung. Unterhalb *b* fängt die Ausscheidung der ersten Form des Ammonnitrats an und schreitet fort bis der dar-

[1]) Nicht allein gleich konzentriert, sondern auch von gleicher innerer Zusammensetzung.

stellende Punkt nach c gekommen ist, wo dann das System aus Lösung I und der festen Phase A im Verhältnis $cH:cI$ besteht. Beim Überschreiten der Linie HI findet nun die Umwandlung von A_1 in A_2 unter Wärmeentbindung statt, die Menge der festen Phase bleibt aber ungeändert, weil sich die erste Form in die zweite ohne Mitwirkung der Lösung I umsetzt.

Weil diese Menge sich von 100 bis 0 ändert, wenn der Punkt c von H bis I sich verschiebt, so erlischt demnach von H bis I die Intensität der Umwandlung, wenn diese thermometrisch (oder auf andere Weise) gemessen wird [1]).

Bei weiterer Abkühlung des betrachteten Systems findet bei d die Umwandlung $A_2 \longrightarrow A_3$, bei e die Umwandlung $A_3 \longrightarrow A_4$, und zuletzt bei f die totale Erstarrung statt. Die Intensität der Umwandlungen auf KL und MN erlischt ebenso wieder, wenn der darstellende Punkt des Systems sich von K zu L und von M zu N bewegt, im Unterschiede mit der Intensität der Erstarrung, welche von F bei E zunimmt, weil E die Zusammensetzung des Eutektikums ist.

Enthält ein System mehr Wasser als dem Punkt I entspricht, so fängt die Krystallisation nicht mit A_1, sondern mit A_2 an usw., und deshalb wird die Anzahl Umwandlungen kleiner, wenn man zu gröfserem Wassergehalt übergeht [2]).

Das hier geschilderte Verhalten der Systeme aus Ammonnitrat und Wasser ist dasjenige, was am besten die Verhältnisse übersichtlich macht und das in die Erscheinung tritt, wenn man mit einer Reihe von Gemischen verschiedener Konzentration Abkühlungsversuche ausführt.

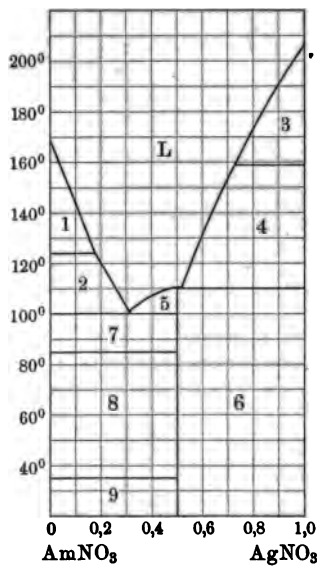
Bei $NH_4NO_3 + H_2O$ hat man dergleichen Versuche jedoch nicht gemacht, sondern nur Löslichkeitskurven bestimmt [3]). Weil es aber wohl sicher ist, dafs die verschiedenen Formen alle

[1]) Wenn man Abkühlungskurven bestimmte, würde demnach der Temperaturstillstand von H bis I stets kürzer werden. — [2]) Schenck hat (Zeitschr. f. phys. Chem. 29, 548 und 32, 564 [1900]) bei Systemen, worin nur ein Umwandlungspunkt auftritt, dies als eine experimentelle Überführung enantiotroper Modifikationen in monotrope betrachtet. Ich habe diese Auffassung als weniger zweckmäfsig kritisiert (Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 428 [1900]). — [3]) Diese sind in der Figur angegeben nach Versuchen von Schwarz (Umwandl. polym. Körper. Preisschrift, Göttingen 1892, S. 32), welche bis 100° gehen, korrigiert nach Müller (Zeitschr. f. phys. Chem. 42, 497 [1903])

wasserfrei krystallisieren, ist das gegebene Schema für dieses System ganz sicher gültig.

Das erste Beispiel, welches in der beschriebenen Weise untersucht wurde [1]), ist das System $TlNO_3 + AgNO_3$. Die Umwandlung des ersten Salzes bei 142°, und diejenige des zweiten bei 159°, fallen beide oberhalb der eutektischen Temperatur und vollziehen sich in den binären Gemischen also stets neben gesättigter Lösung. Aus der Übereinstimmung der Umwandlungstemperaturen für alle Konzentrationen bis zu der Sättigungsgrenze mit derjenigen der reinen Salze folgert man, dafs sich die reinen Salze und nicht Mischkrystalle ausscheiden. Ein anderes Beispiel bietet die Untersuchung von Zawidzki über das System $NH_4NO_3 + AgNO_3$, dessen Verhalten in Fig. 145 verzeichnet ist. Dasselbe ist zwar kompliziert durch das Auftreten eines Doppelsalzes $NH_4NO_3 . AgNO_3$, aber dennoch läfst sich die Bedeutung der horizontalen Umwandlungslinien leicht verstehen durch Angabe der Phasenkomplexe, welche in den numerierten Gebieten auftreten; $A_1 - A_4$ steht für die Reihenfolge der Formen des NH_4NO_3, $B_1 - B_2$ für diejenige des $AgNO_3$, D für das Doppelsalz, L für Lösung.

Fig. 145.



Gebiet	Phasenkomplex	Gebiet	Phasenkomplex	Gebiet	Phasenkomplex
1	$A_1 + L$	4	$B_2 + L$	7	$A_2 + D$
2	$A_2 + L$	5	$D + L$	8	$A_3 + D$
3	$B_1 + L$	6	$D + B_2$	9	$A_4 + D$

für die Strecke 0° bis 40° und vervollständigt mit den Angaben von de Coppet über den kryohydratischen Punkt (dieses Heft, S. 220). Die Kurventeile oberhalb 100°, worin die Umwandlung bei 120° fällt, sind unbekannt und nur willkürlich angenommen. — [1]) van Eyk, Kon. Akad. Wet., Amsterdam, März 1900, S. 544 (Engl. 482).

Man sieht hier, wie die eine Umwandlung des $AgNO_3$ bei 159° sich in den Gemischen neben Lösung vollzieht, beim NH_4NO_3 ist das jedoch nur der Fall mit der Umwandlung bei 125°, diejenigen bei 85° und 35° finden dagegen in den erstarrten Konglomeraten neben Doppelsalz statt (S. 434).

Die Vertauschung des Wassers als zweite Komponente in Fig. 144 gegen das $AgNO_3$ in Fig. 145, dessen Schmelzpunkt so viel höher liegt, hat demnach die Anzahl der Umwandlungen, die neben Lösung möglich sind, eingeschränkt. Umgekehrt wird es durch die Wahl eines niedrig schmelzenden Lösungsmittels öfters möglich sein, alle Umwandlungen neben Lösung stattfinden zu lassen, was der Bestimmung der genauen Temperatur derselben zu gute kommen kann, weil meistens die Geschwindigkeit der Umwandlung durch die Gegenwart einer Lösung sehr vergrößert wird.

Beim System $KNO_3 + AgNO_3$ (S. 434) hat Ussow die Besonderheit gefunden, daß die Umwandlung des KNO_3 darin normal nur in festen Komplexen mit Doppelsalz stattfinden kann; beim Ausbleiben dieses letzteren jedoch auch neben Lösung, und daß dabei, wie notwendig war, die Temperatur dieselbe bleibt.

b) Knicke in den Lösungskurven. Wenn die Umwandlungen in dem Temperaturgebiete liegen, wobei in den binären Gemischen noch Lösungen existenzfähig sind, so haben wir statt der einen Lösungskurve der Komponente, eine Reihe Lösungskurven seiner verschiedenen Formen. Es fragt sich jetzt, wie es mit dem Richtungswechsel zweier aufeinander folgender Kurven in ihrem Schnittpunkt steht. Daß es überhaupt einen Richtungswechsel oder „Knick" bei derjenigen Temperatur giebt, wo die Natur der festen Phase, die mit der Lösung im Gleichgewicht steht, sich ändert, wurde bereits von Gay-Lussac empirisch festgestellt beim Übergang von Glaubersalz in wasserfreies Na_2SO_4 neben seiner gesättigten Lösung. Die Untersuchungen von Loewel[1]) an den verschiedenen Hydraten von Na_2SO_4, $MgSO_4$ und Na_2CO_3 haben dies noch schärfer hervorgehoben. Die Dissoziationslehre hat nachher die Aufmerksamkeit viel mehr auf

[1]) Annal. Chim. Phys. (3) 29, 33, 43, 49.

die Änderung im inneren Zustande der Lösung, als auf diejenige im Zustande der festen Phasen neben der Lösung gerichtet, und eine Zeit lang zu der Meinung geführt, dafs ein Knick in der Lösungskurve durch eine plötzliche Änderung im Zustande der gesättigten Lösung bedingt wurde. Erst nachdem dies durch Untersuchungen von de Coppet[1]) und Nicol[2]) widerlegt war, kam man allmählich zur klaren Erkenntnis, dafs die sprungweise Änderung in der Beschaffenheit der festen Phase der notwendige und zureichende Grund für das Auftreten von Knicken in den Lösungskurven ist. Ostwald hat dies allgemein in der ersten Ausgabe seines Lehrbuches der allgemeinen Chemie im Jahre 1885 betont[3]), während dieser Gedanke von mir seit derselben Zeit als notwendige Konsequenz der Gibbsschen Phasenlehre entwickelt wurde[4]). Die früheren Beispiele waren aber meistens verwickelt, insoweit es sich bei den Knicken in den Lösungskurven der Salze in Wasser sehr allgemein um eine Änderung im Hydratgehalt der festen Phase handelt. Wie wir im dritten Hefte sehen werden, ist dann aber die Lösung an der Umwandlung beteiligt.

Das erste Beispiel vom jetzt betrachteten einfacheren Fall, wobei die feste Phase sich unabhängig von der Lösung umwandelt, ist von Schwarz (1892) am Ammonnitrat gegeben. Der Knick beim Umwandlungspunkt 83° (Punkt *L*, Fig. 144) tritt deutlich hervor. Bei 32° (Punkt *N*) waren seine Bestimmungen ein wenig unsicher und der Knick wurde von Müller genauer festgestellt (S. 431).

Rabe[5]) konstatierte ebenfalls einen Knick in der Lösungskurve des Thallopikrats, welches bei 46° von einer roten monoklinen in eine gelbe trikline Form übergeht, sowohl neben wässeriger wie methylalkoholischer Lösung. Dagegen hat Etard[6]) in seinen ausgedehnten Untersuchungen über die Löslichkeit bei vielen anhydrischen Salzen (z. B. Nitraten) keine Knicke bei

[1]) Ann. de Chim. et Phys. (4) 26, 120. — [2]) Philos. Mag. 19, 453; 23, 289. — [3]) Siehe auch zweite Ausgabe, S. 856 u. Zeitschr. f. phys. Chem. 42, 503 (1903). — [4]) Siehe meine Bemerkungen über die historische Entwickelung der Begriffe: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 8, 30—35 (1889) u. Meyerhoffer: Zeitschr. f. phys. Chem. 42, 501 (1903). — [5]) Zeitschr. f. phys. Chem. 38, 145 (1901). — [6]) Ann. Chim. et Phys. (7) 2, 503 (1894).

denjenigen Temperaturen beobachtet, wo Umwandlungspunkte sich befinden, jedoch mehrere Knicke bei anderen Temperaturen. Weiter hat er beim $HgCl_2$ eine Änderung der Krystallform in der Nähe von 150° konstatiert, doch findet er Knicke in den Kurven, die bei verschiedenen organischen Lösungsmitteln zwischen 125° und 0° wechseln. Hier liegen ohne Zweifel Versuchsfehler vor; oder das $HgCl_2$ geht vielleicht mit einigen Lösungsmitteln Verbindungen ein, deren Umwandlungspunkte sehr verschiedene Lagen haben können.

Bei den binären Salzgemischen hat le Chatelier[1]) zuerst einen Knick in der Kurve für $BaCl_2$, mit NaCl als zweiter Komponente, konstatiert (siehe Fig. 95, S. 234), die mit einer Umwandlungstemperatur bei 775° übereinstimmt.

In den oben angeführten Nitratgemischen (S. 435 und 437) tritt ein Knick deutlich hervor (Fig. 145) in der Kurve für NH_4NO_3 bei 125° (neben $AgNO_3$) und in der Kurve für KNO_3 bei 126° (neben $AgNO_3$), während er in den Kurven für $TlNO_3$ und $AgNO_3$ bei ihren Umwandlungspunkten undeutlich ist.

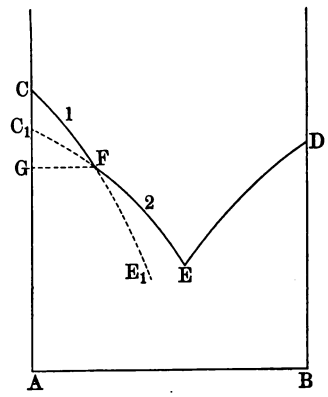
Ein sehr deutlicher Knick findet sich in der Löslichkeitskurve des Schwefels in S_2Cl_2 bei der Umwandlungstemperatur 96° von rhombischem in monoklinen (Fig. 98, S. 248). Dagegen ist er in Lösungskurven des Schwefels in anderen Lösungsmitteln nicht oder an einer falschen Stelle gefunden (S. 250), was wohl Versuchsfehlern zuzuschreiben ist.

c) Richtungsunterschied der Kurven. Dieser Unterschied ist aus der Betrachtung der Löslichkeit der beiden Formen aufserhalb der Umwandlungstemperatur leicht abzuleiten. Unterhalb dieser Temperatur ist die eine Form, oberhalb derselben die andere metastabil. Wenn es jedoch gelingt, die Löslichkeit beider bei derselben Temperatur zu bestimmen, so hat die stabile Form die kleinere Löslichkeit; die Lösung der metastabilen Form ist übersättigt in Bezug auf die stabile Form. Die Fortsetzung jeder Kurve jenseits der Umwandlungstemperatur würde daher im Gebiete der übersättigten Lösungen der stabilen Form liegen, wie

[1]) Compt. rend., Mars 27, 1894.

in Fig. 146 angedeutet ist, wo CF die Kurve für die Form 1, und FE für die Form 2 ist, und die Fortsetzung von CF, nämlich FE_1 im Gebiete der an Form 2 übersättigten Lösungen liegt, die Fortsetzung C_1F von FE im Gebiete der an Form 1 übersättigten Lösungen. Diese einfache Regel bleibt auch gültig, wenn die einander schneidenden Kurven andere Teile der allgemeinen Lösungskurve (S. 313) darstellen, wie wir später bei den hydratischen Salzen mehrmals begegnen werden. Dadurch wird es möglich, dafs sich auch durch die Vermittlung der Lösung die metastabile Form in die stabile verwandelt, indem erstere sich auflöst und letztere auskrystallisiert. Manchmal geht das viel leichter als die Umwandlung der festen Phase für sich.

Fig. 146.



Man kann diese Regel auch ableiten aus dem Unterschiede im Dampfdrucke beider festen Phasen. Wie in Heft I, S. 133 und 154 betont wurde, hat jenseits einer Umwandlungstemperatur stets die metastabile Form den höheren Dampfdruck, deshalb mufs sie auch die konzentriertere Lösung geben.

Die Regel hat sich bis jetzt gültig erwiesen in allen gut untersuchten Beispielen [1]), auch an denjenigen der oben angeführten, worin der Richtungsunterschied bei der Umwandlungstemperatur deutlich genug war. Weiter wird dieselbe qualitativ bestätigt durch viele Untersuchungen über die Löslichkeit zweier enantiotropen Formen unterhalb der Umwandlungstemperatur, wo dann die obere Form die gröfsere Löslichkeit aufweisen soll. Besonders ist dies von Gernez [2]) an HgI_2 konstatiert, dessen gelbe Modifikation immer stärker löslich ist als die rote, bei gewöhnlicher Temperatur stabile Form.

[1]) Nur ein paar Beispiele von fehlerhafter Richtung im Knickpunkte finden sich unter den Lösungskurven des $HgCl_2$ bei Etard. — [2]) Ann. Chim. et Phys. (7) 29, 417 (1903).

Man kann die Verhältnisse auch noch von einer anderen Seite betrachten. Die Form 2, deren Umwandlungstemperatur in G liegt, hat (siehe Heft I, S. 154 bis 158) einen Schmelzpunkt C_1, der niedriger liegt als derjenige C der Form 1. Könnte man nun die Kurve EF oberhalb der Umwandlungstemperatur weit genug fortsetzen, so sollte dieselbe im Schmelzpunkt C_1 der Form 2 enden. Weil dieser niedriger liegt wie C, mufs $C'F$ unterhalb CF liegen und ihr stabiler Teil FE den angegebenen Knick mit CF aufweisen.

Da eine Umwandlung oberhalb einer Umwandlungstemperatur viel weniger leicht verzögert wird als unterhalb derselben, so sind im allgemeinen Beispiele der metastabilen Lösungskurve $C'F$ sehr wenig beobachtet. Ein solches hat Beckmann[1]) beim Methylenjodid gefunden, das in zwei enantiotropen[2]) Formen vorkommt, deren Schmelzpunktserniedrigungen er bestimmte. Er fand für die Form 1 mit dem höchsten Schmelzpunkt $C = 5{,}7^0$ die molekulare Erniedigung (1 Mol. pro 100 g Jodid) 144^0, und für die Form 2 mit dem niedrigeren Schmelzpunkt $C' = 5{,}23^0$ eine geringere Erniedrigung von 137^0.

Dafs dies ganz allgemein bei enantiotropen Stoffen der Fall ist, wurde jüngst von Bruni[3]) bemerkt. Man beweist es am einfachsten auf folgende Weise: Wenn man die Schmelzwärme und Schmelztemperatur der Form 1 Q_1 und T_1 nennt, diejenigen der Form 2 Q_2 und T_2, so ist (Heft I, S. 157)

$$Q_2 > Q_1 \text{ und } T_1 > T_2.$$

Daher wird

$$\frac{0{,}02\ T_1^2}{Q_1} > \frac{0{,}02\ T_2^2}{Q_2}.$$

Deshalb ist die Schmelzpunktserniedrigung der Form 1 gröfser als diejenige der Form 2. Liegt der Schnittpunkt F der beiden Schmelzkurven bei genügend kleiner Konzentration der zugefügten Komponente B, so dafs man die Schmelzkurven CF und C_1F als Gerade betrachten kann, so liefse sich dieser Schnittpunkt

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 46, 853 (1903). — [2]) Tammann giebt die Umwandlungstemperatur G auf $-6{,}5^0$ an. Krystallisieren u. Schmelzen, S. 280. — [3]) Rend. Accad. Lincei 13 [1], 481 (1904).

aus den beiden molekularen Erniedrigungen berechnen, und ebenso der Winkel der beiden Kurven in diesem Punkte.

Meistens werden jedoch die Kurven nicht Gerade sein und auch die Bestimmung der Schmelzpunktserniedrigung der zweiten Form ist wegen der Unkenntnis seines Schmelzpunktes unmöglich. Bestehen mehrere Formen nacheinander, so sind die Schmelzpunkte der nachfolgenden Modifikationen fast ausnahmslos unbekannt. In solchem Fall muſs der Knick in F aus der Richtung der Lösungskurven in diesem Punkte abgeleitet werden.

Nun haben wir bereits oben eine allgemeine Beziehung für das Verhältnis der Konzentrationen der Lösungen zweier willkürlicher Stoffe in dem nämlichen Lösungsmittel abgeleitet, die für den Fall zweier einander schneidenden Lösungskurven die folgende Form annahm (S. 320):

$$l\,\frac{x_1}{x_2} = \frac{q}{2\,T_s}\left(1 - \frac{T_s}{T}\right) \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (15)$$

Darin waren x_1 und x_2 die beiden Konzentrationen, q die Differenz der Schmelzwärmen und T_s die Temperatur des Schnittpunktes.

Diese Gleichung[1]) ist hier auch auf den Fall zweier enantiotropen Formen anwendbar; q wird dann die Umwandlungswärme, T_s die Umwandlungstemperatur. Je gröſser die Umwandlungswärme ist, um so deutlicher muſs also der Knick hervortreten.

Wie oben hervorgehoben wurde, gilt die Gleichung (15) nur dann für kleine und groſse Konzentrationen, wenn die Lösungskurven die ideale Gestalt haben.

Weil ideale Lösungskurven für verschiedene Lösungsmittel identisch sind, wäre natürlich das Verhältnis auch vom Lösungsmittel unabhängig. Dieser Fall tritt aber bei Lösungen zweier verschiedener Stoffe selten ein[2]), weil sowohl durch Abweichung der Lösungswärmen von der Schmelzwärme, wie durch Änderung der Molekulargröfse in der Lösung meistens bedeutende Abwei-

[1]) van 't Hoff leitete für den speziellen Fall der polymorphen Formen dieselbe Formel ab. Vorles. 2, 129. Siehe auch Meyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 33, 142 (1903). — [2]) Dieses Heft, S. 321 ff.

chungen von den idealen Kurven auftreten. Beim Vergleich der Kurven zweier enantiotropen Formen ist die Änderung der Natur des Lösungsmittels aber insoweit gleichgültig, als die Differenz der Lösungswärmen, wie stark diese auch von den Schmelzwärmen abweichen, doch immer der Umwandlungswärme gleich bleibt und daher q in Gleichung (15) immer einen vom Lösungsmittel unabhängigen Wert hat.

Daher kann jetzt das Verhältnis der Löslichkeiten für verschiedene Lösungsmittel konstant sein [1]), wiewohl die Löslichkeiten selber mehr oder weniger abweichen. Die zweite Voraussetzung, die gleiche Molekulargröfse in beiden Lösungen, mufs dafür aber erfüllt bleiben.

Als erste Untersuchung liegt diejenige von Meyer vor, der das Verhältnis der Löslichkeit von rhombischem zu monoklinem Schwefel bei zwei Temperaturen unterhalb der Umwandlungstemperatur bestimmte. Er fand:

Lösungsmittel	$x_r : x_m$ bei 25°	$x_r : x_m$ bei 13°
Chloroform	0,9954	0,9925
Benzol	0,9949	0,9971
Äther	0,9961	0,9992

Es findet demnach gute Übereinstimmung statt, wiewohl z. B. die Löslichkeiten in Benzol etwa zehnmal gröfser sind als in Äther.

II. Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen im Falle der Monotropie.

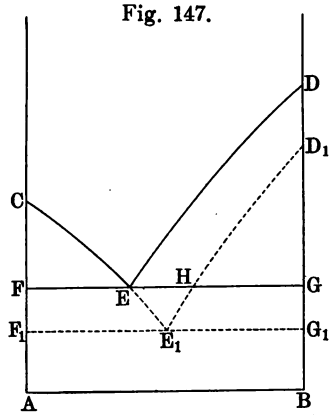
1. Schema derselben.

Weist eine der Komponenten oder beide die Erscheinung der Monotropie auf, so liegen die Dinge einfacher. Wir betrachten in Fig. 147 den Fall, dafs nur die Komponente B in einer stabilen Form mit dem Schmelzpunkt D und in einer metastabilen mit dem Schmelzpunkt D' vorkommt. Ist letztere Form bei niedrigen

[1]) Ostwald ist auf anderem Wege zu diesem Schlufs gekommen. Lehrb. allg. Chem. II, 2, 862.

Drucken stets metastabil, und hat sie demnach den höchsten Dampfdruck (Heft I, S. 159 ff.), so muſs auch wieder die Löslichkeit in der zweiten Komponente A für die metastabile Form gröſser sein wie für die stabile, und daher die Lösungskurve $E'D'$ rechts von oder, was auf dasselbe hinauskommt, unterhalb ED liegen; wenn wir nämlich die gewöhnliche Löslichkeit bei atmosphärischem Druck betrachten, und von eventueller Umkehrung bei höheren Drucken (Heft I, S. 187) absehen. Bei der Erstarrung der binären flüssigen Gemische wird man daher im normalen Falle entweder auf der Kurve CE der festen Komponente A oder auf der Kurve ED der stabilen Form von B den Anfang und auf der eutektischen Linie FEG das Ende der Erstarrung bekommen, wobei das stabile Konglomerat $A + B$ entsteht.

Fig. 147.



Bleibt dagegen die stabile Form B aus, so kann die Erstarrung auf der Kurve $E'D'$ zur metastabilen Form B' führen. Die Lösungskurve für festes A dehnt sich dann mit EE' aus und das Ende der Erstarrung findet auf der eutektischen Linie $F'E'G'$ zum Konglomerat $A +$ metastabiles B' statt.

Es treten infolgedessen eine Anzahl metastabiler Gebilde auf, deren Umwandlungsarten in stabile Gebilde mit B sich leicht übersehen lassen, wenn man nur in der Figur die Lage der metastabilen Gebiete mit denjenigen der stabilen vergleicht:

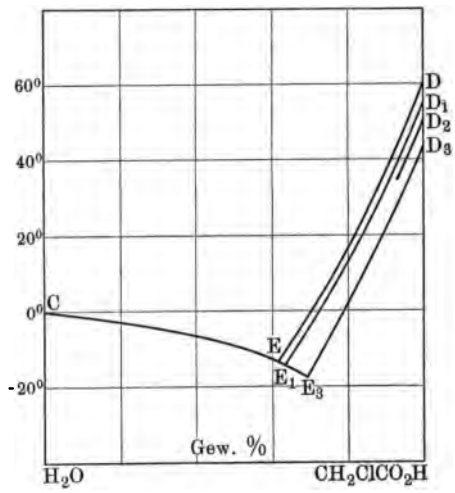
Gebiet	Metastabiles Gebilde	Stabiles Gebilde
$D'HG$	Lösung $+ B'$	Lösung $+ B$
$GHE'G'$	„ „	$A + B$
HEE'	Lösung	$A + B$
$EFF'E'$	Lösung $+ A$	$A + B$
$G'F'AB$	$A + B'$	$A + B$

Liegen mehrere metastabile Formen der Komponente B vor, so bekommt man eine Reihe Kurven wie $D'E'$; dasselbe könnte auch noch an der Seite von A der Fall sein. Wäre m die Anzahl Formen von A und n diejenige von B, so wäre die Anzahl eutektischer Punkte mn, wovon jedoch nur der Punkt E stabilen Formen entspricht. Es würde dann ein und dasselbe System bei mehreren Temperaturen aus mehreren metastabilen Gebilden bestehen können.

2. Beispiele.

Das älteste Beispiel eines hierher gehörigen binären Systems erbringt die Untersuchung von Pickering[1]) über die Gefrierpunkte der wässerigen Lösungen der Monochloressigsäure. Dabei erwies sich, daſs dieselbe in vier festen Formen auftreten kann mit den Schmelzpunkten: 61,2°, 56,0°, 50,0°, 43,75°. Von dreien konnte die Schmelzkurve bis zu dem eutektischen Punkte fortgesetzt werden, wie Fig. 148 angiebt.

Fig. 148.



Auſserdem giebt es noch einzelne Beispiele bei solchen binären Systemen, worin zwei Verbindungen der Komponenten von derselben Zusammensetzung aber verschiedener Krystallform auftreten. Gewöhnlich ist dabei die Beziehung der Kurven weniger einfach wegen der gröſseren Anzahl fester Phasen. Ganz mit Fig. 148 stimmt jedoch die Schmelzkurve von JCl + J überein, wenn man JCl mit B und J mit A vergleicht und höhere Chlorgehalte als JCl auſser Acht läſst, also nur einen Teil des binären Systems als gesondertes System betrachtet. Stortenbeker[2])

[1]) Journ. Chem. Soc. 67, 664 (1895). — [2]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 7, 152 (1889) und Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 11 (1889); 10, 183 (1892).

fand eine stabile Form von JCl, die bei 27,2°, und eine metastabile, die bei 13,9° schmilzt. Er konnte die beiden Schmelzkurven bis zu den eutektischen Punkten mit Jod verfolgen, die wie folgt gelegen waren:

	Schmelzpunkt °C.	Eutektische Temperatur °C.	Eutektische Lösung
JCl α	27,2	7,9	0,66 Cl auf
JCl β	13,9	0,9	0,72 1 Atom J

Bei den Salzlösungen konnte ich[1]) die genaue Lage der Lösungskurven von zwei Formen des Hydrats $CaCl_2 . 4H_2O$ bestimmen und fand dieselben über ihre ganze Ausdehnung fast parallel, die Löslichkeit der metastabilen Form ist die gröfsere. Später fanden van 't Hoff und Meyerhoffer[2]) eine ähnliche Sachlage bei zwei Octohydraten von $MgCl_2$. Aus älterer Zeit haben wir bereits die Beobachtungen von Loewel (l. c. S. 433) an den beiden Heptahydraten von Na_2CO_3 und von $MgSO_4$; auch er fand nahezu parallele Kurven, bestimmte aber ihre Endpunkte nicht.

3. Beziehungen zwischen den Lösungskurven.

Sind die Schmelzpunkte der beiden Formen bestimmbar, so kann man zuerst die Lage der beiden Kurven in dieser Nähe miteinander vergleichen. Schenck[3]) machte die Bemerkung, dafs, wenn die metastabile Form unter Wärmeentwickelung in die stabile übergeht, und die Schmelzpunkte D und D' (Fig. 147) nicht zu weit voneinander entfernt sind, die molekulare Schmelzpunktserniedrigung der metastabilen Form die gröfsere sein wird, also die Kurve $D'E'$ stärker abfallen wird als DE. Man hat dann nämlich:

$$\Delta = \frac{0{,}02\, T^2}{Q} \quad \text{und} \quad \Delta_1 = \frac{0{,}02\, T_1^2}{Q_1}.$$

Q_1 ist dann kleiner als Q und wenn T_1 nur sehr wenig kleiner ist als T, wird $\Delta_1 > \Delta$. Er fand dies bei den beiden

[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 8, 14 (1889) und Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 33 (1889). — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 27, 75 (1898). — [3]) Ibid. 33, 445 (1900).

Formen des m-Nitro-p-acettoluids bestätigt; die stabile Form schmilzt bei 93,3°, die labile bei 91,6°. Die Depressionen (durch Oxalsäuredimethylester) waren:

$$\Delta = 87, \qquad \Delta_1 = 99,$$

also diejenige für die metastabile Form die gröfsere. Indem man die Anfangsteile der beiden Schmelzkurven als Gerade betrachtete, konnte man dann durch Extrapolation die Temperatur berechnen, bei der die verlängerten Kurven sich begegnen würden. Dieser Punkt, 106°, wäre dann die (labile) Umwandlungstemperatur der beiden festen Formen, welche oberhalb der beiden Schmelzpunkte gelegen wäre (Heft I, S. 159). Bruni (l. c. S. 437) fand ebenso für o-Nitrobenzaldehyd:

	Schmelzp.	Δ
Stabile Form	43°	72
Metastabile Form	40,3°	79

Auch er meinte, dafs das steilere Abfallen der Kurve der metastabilen Form für monotrope Stoffe kennzeichnend sei.

Schenck hat jedoch diese Sachlage bei Monochloressigsäure (mit Naphtalin) nicht konstatieren können, ebenso wenig ist der Richtungsunterschied bei den Kurven von Pickering beobachtbar, obwohl nach den von diesem Autor bestimmten Schmelzwärmen die Erniedrigungen für α- und β-Säure wären:

$$\Delta = 60{,}7, \qquad \Delta_1 = 65{,}1.$$

Auch die erwähnten parallelen Salzkurven folgen der Regel nicht.

Es ist aber unschwer zu zeigen, dafs dieselbe keine allgemeine Gültigkeit haben kann. Zunächst gilt sie nur, wenn die metastabile Form unter Wärmeentwickelung in die stabile übergeht und daher die Schmelzwärme der letzteren die gröfsere ist. In allen bis jetzt untersuchten Beispielen war dies auch der Fall. Es ist jedoch, wie ich oben (Heft I, S. 178) bemerkte, die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs es metastabile Formen giebt, für die kein Umwandlungspunkt bei Dampfdruck — und demnach auch nicht neben Lösung bei niedrigem Druck — möglich ist.

Aber auch, wenn ein solcher Punkt oberhalb der beiden Schmelzpunkte vorhanden sein kann, folgt daraus nicht notwendig, daſs der angeführte Richtungsunterschied der beiden Kurven besteht. Denn wenn der Unterschied der beiden Schmelzpunkte nicht sehr gering ist, dagegen die Umwandlungswärme $q = Q - Q_1$ klein, so könnte $\Delta > \Delta_1$ sein. Molekulartheoretisch lieſse sich das so deuten, daſs wegen des groſsen Temperaturunterschiedes auf den beiden Lösungskurven bei gleicher Konzentration der Unterschied im inneren Zustande der beiden gesättigten Lösungen so groſs wäre, daſs die eine Kurve viel mehr von der idealen Richtung abwiche als die andere, und damit auch die Richtungsdifferenz geändert wäre.

Ein Beispiel finden wir bereits bei den Kurven der beiden JCl-Formen. Nach den von Stortenbeker bestimmten Schmelzwärmen sollte die molekulare Erniedrigung der Schmelzpunkte für JCl α und β

109,8 und 117,6

betragen. In Wirklichkeit sind die Kurven, die durch Zusatz von Jod entstehen, zuerst parallel, nähern sich bei weiterer Erniedrigung jedoch einander deutlich, zeigen also gerade das Umgekehrte von dem Verhalten, das man aus den Erniedrigungen erwarten konnte.

Bei den hydratischen Salzen sind meistens nur ziemlich kleine Teile der ganzen Lösungskurven realisierbar, und daher wird vielfach aus ihrer Lage gar kein Schluſs auf die mögliche Existenz ihres (metastabilen) Umwandlungspunktes zu ziehen sein. Es bleibt jedoch jedenfalls für die Lösungskurven einer stabilen und metastabilen Form auch bei monotropen Stoffen dieselbe Beziehung bestehen, welche für enantiotrope Stoffe galt, daſs nämlich das Verhältnis der beiden Löslichkeiten bei jeder Temperatur einen vom Lösungsmittel unabhängigen Wert hat. Man hat dafür jetzt nicht die Formel (15), sondern die Formel (12) (S. 316) anzuwenden, weil die beiden Kurven keinen Schnittpunkt haben. In der Formel ist jetzt q wieder die Umwandlungswärme, aber unabhängig vom Lösungsmittel, was bei der früheren Anwendung nur bei idealen Lösungskurven der Fall war.

Der letzte Term der Gleichung (12) braucht nicht bekannt zu sein, da er jedenfalls eine Konstante ist. Es liegen bis jetzt keine Anwendungen vor.

III. Andere Phasengleichgewichte bei polymorphen Stoffen.

Im Vorhergehenden wurden die Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen bei polymorphen Stoffen in binären Gemischen besprochen, so weit sie sich beim Drucke einer Atmosphäre vollzogen; es waren dies diejenigen, über welche einzelne Untersuchungen vorlagen.

Wir begegneten bei den enantiotropen Stoffen als neuen Gleichgewichten den Systemen aus zwei festen Phasen der einen Komponente neben Lösung oder neben der anderen festen Komponente.

Es fragt sich jetzt, wie sich diese Gleichgewichte durch Druck ändern. Wenn wir diese Änderung nicht nur als Druckerhöhung, sondern auch als Druckerniedrigung anbringen, kommen noch als neues Gleichgewicht die beiden festen Phasen der einen Komponente neben binären Dämpfen dazu.

Es liefse sich der Zusammenhang aller dieser Phasenkomplexe, und auch derjenigen, welche im Falle der Monotropie auftreten, wieder am besten übersehen, wenn man für diese komplizierteren Umstände die nötigen Änderungen an der in § 3 entwickelten Raumfigur anbrächte.

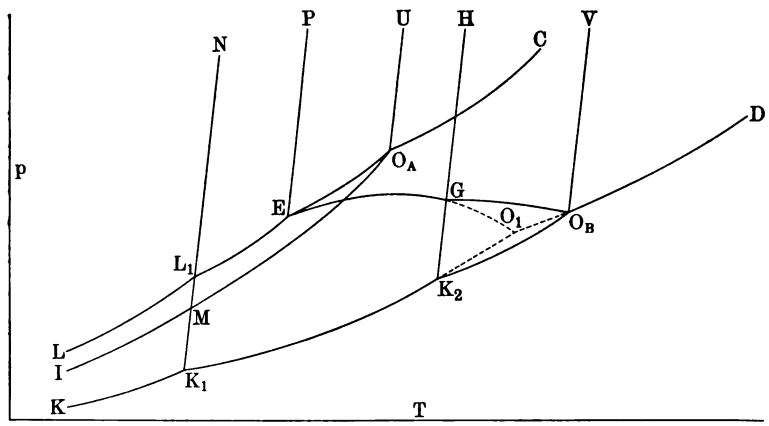
Wir wollen jedoch hierauf nicht ausführlich eingehen, weil der Gegenstand bis jetzt nicht studiert wurde, sondern nur auf ein paar Punkte die Aufmerksamkeit lenken, und zwar an der Hand der p,t-Projektion einer Raumfigur, welche für den Fall gelten würde, dafs die Komponente B zwei Umwandlungen aufweist, wovon die eine oberhalb, die andere unterhalb der eutektischen Temperatur der binären Gemische fällt. B ist nun wieder, wie in der einfachen Raumfigur, die am schwersten flüchtige Komponente. Die Fig. 149 giebt ein schematisches Bild eines solchen Falles. Aus einem Vergleich mit Fig. 64, S. 130 gehen am besten die Änderungen hervor.

Die Kurve KO_B für festes B + Dampf ist jetzt in drei

Kurven für die drei Formen von B zerlegt, die sich in den Umwandlungspunkten K_1 und K_2 schneiden.

Von K_2 geht dann für das Gleichgewicht der festen Phasen B_1 und B_2 die Kurve $K_2 G H$ aus. Sie stellt in dem Teil $K_2 G$ zu gleicher Zeit die Projektion einer Raumkurve dar für die Dämpfe, die mit $B_1 + B_2$ koexistieren können; ihr oberer Teil $G H$ bedeutet ebenso die Projektion einer Raumkurve für die Lösungen, welche damit koexistieren. Diese Raumkurve teilt die

Fig. 149.



Lösungsfläche $P E O_B V$ in zwei Teile, welche die mit B_1 resp. B_2 koexistierenden Lösungen darstellen. Ebenso ist die Raumkurve $E G O_B$ für die Lösungen und Dämpfe in zwei Teile zerlegt, zu welchen B_1 resp. B_2 gehören. Der Punkt G ist hier rechts vom Maximum in der Kurve gewählt, dies könnte jedoch auch anders sein. $G O'$ ist die Verlängerung von $E G$ und würde zum metastabilen Schmelzpunkt O_1 von B_2 führen.

Im zweiten Umwandlungspunkt K_1 fängt noch die Kurve $K_1 L_1 N$ für festes $B_2 + B_3$ an. Ihr unterer Teil $K_1 L_1$ ist zu gleicher Zeit die Projektion der Kurve der Dämpfe, die mit beiden koexistieren können, während der Teil $M N$ zu gleicher Zeit die Abgrenzung der p, t-Werte darstellt, für die festes A entweder neben festem B_2 oder B_3 bestehen kann.

Bei M ist kein Knick in der Kurve $I O_A$ für festes $A +$

Dampf, bei L_1 dagegen wohl zwischen den Kurventeilen LL_1 und L_1E, welche für $A + B_3 +$ Dampf resp. $A + B_2 +$ Dampf gelten.

Fährt man bis zu noch höheren Drucken fort, so kommt bei polymorphen Stoffen nach § 11 und 12 des ersten Heftes noch die Möglichkeit eines Tripelpunktes für zwei feste Phasen neben Flüssigkeit oder neben einer dritten festen Phase und von dort ausgehend die Möglichkeit neuer Gleichgewichtskurven dazu.

Ist es wieder die Komponente B, bei welcher dies stattfindet, so kommt in den Gemischen mit A entweder die Möglichkeit der Koexistenz neuer fester Phasen von B neben Lösungen oder neben festem A dazu. Es wäre nicht schwer, auch für derartige Fälle Abänderungen der einfachen Raumfigur zu entwerfen. Dabei würde es sich immer herausstellen, dafs die neuen p,t-Gleichgewichtskurven sowohl für festes A als für die binären Lösungen, die mit zwei festen Formen von B koexistieren, immer genau mit den Kurven für das Gleichgewicht der festen Formen von B für sich allein übereinstimmen würden; wenigstens wenn die Voraussetzung gültig bleibt, dafs auch die bei höheren Drucken neu auftretenden Formen von B keine beobachtbare Quantität von A in sich aufnehmen.

Berichtigungen und Ergänzungen.

Zu Seite 47:

Neuerdings sind von Perman (Journ. Chem. Soc. 83, 1168 [1903]) an Lösungen von NH_3 in H_2O bei Temperaturen von 0° bis 60° die Partialdrucke bestimmt worden, womit also auch die Dampfkonzentration berechnet werden kann. Es geht daraus hervor, dafs bereits bei 40° die Flüssigkeitskurve von *D* aus viel stärker ansteigt als bei 0° (Fig. 19). Dagegen ist der Unterschied zwischen Lösung und Dampf noch sehr grofs:

Lösung	Dampf
2,5	41,3 Mol.-Proz. NH_3
5,0	61,2 „ „
10,0	79,6 „ „
15,0	88,2 „ „
20,0	93,1 „ „

Zu Seite 53:

In der letzten Zeit habe ich Versuche anstellen lassen über Druck und Zusammensetzung der Dämpfe aus flüssigen Gemischen von Cl mit S und Br mit J, woraus sich sehr deutlich der Einfluſs von Verbindungen wie S_2Cl_2, SCl_2, BrJ auf die Gestalt der Kurven ergiebt (Vorl. Mitt. Verslag. Kon. Akad. Wet. Amsterdam, Mai und September 1903). van Laar hat die Sache theoretisch untersucht (Zeitschr. f. phys. Chem. 47, 129 [1904]). Ich komme am Schluſs des zweiten Buches (im dritten Hefte) auf diese Sachen zurück.

Zu Seite 66:

Eine neue Reihe organischer Flüssigkeitspaare mit steigenden Siedekurven findet sich bei Holley (Journ. Amer. Chem. Soc. 24,

448 [1902]). Die eine Komponente wird stets von Amylverbindungen gebildet.

Zu Seite 71:

Die Tabelle der Siedekurven mit Minimum kann durch folgende Beispiele von Holley ausgedehnt werden:

	T_m	x_m Proz.
Amylalkohol 129° mit Amylbromid 118° . .	116°	87,3
Isobutylalkohol 105 „ „ 118 . .	103,4	36
Propylalkohol 95,5 „ „ 118 . .	94	29,3
Amylalkohol 129 „ Amyljodid 146 . .	127	48,0
Isobutylalkohol 105 „ „ 146 . .	104,7	8
Propylalkohol 95,5 „ „ 146 . .	95,6	6

Zu Seite 77:

Note 6. Statt S. 45 lies S. 52.

Zu der Tabelle der Mischungen mit Maximumsiedepunkt sind folgende Beispiele von Gardner (Berl. Ber. 23, 1587 [1890]) hinzuzufügen:

	T_m	x_m Proz.
Picolin 134° mit Essigsäure 118°	146°	60
Picolin 134° mit Ameisensäure 100°	158	75
Triäthylamin 89° mit Essigsäure 118°	162	80

Chinolin, Anilin und Dimethylanilin gaben mit denselben Säuren keine Maxima.

Weiter noch ein Beispiel von Ruff (Berl. Ber. 37, 673 [1904]):

SbF_5 155° mit SbF_3 319° T_m 390° x_m 67 Proz. SbF_3.

Zu Seite 88:

Für die kritischen Erscheinungen an Lösungen schwer flüchtiger Stoffe siehe S. 369 ff.

Zu Seite 113:

Zeile 21 von oben. Statt Partialdruck lies: Totaldruck.

Zu Seite 117:

Vergl. für die hier beschriebenen Erscheinungen auch S. 371 ff.

Zu Seite 137:

Note 1 hinzuzufügen: Vergleiche S. 348 und 354.

Zu Seite 141:

Statt der vier letzten Zeilen ist zu lesen: Jedoch mufs dann die gleichzeitige Ausscheidung von $S_A + S_B$ aus der Lösung P noch mit Volumverkleinerung verbunden sein, wie später (S. 420) näher bewiesen werden soll.

Zu Seite 145:

Zu Zeile 5 von unten hinzuzufügen: Siehe S. 331 und 349.

Zu Seite 156:

Note 1 zu lesen: In § 5 kommen wir auf diese Fragen zurück.

Zu Seite 185:

Note. Die Zeitschr. „The Metallographist" hat seit Januar 1904 ihren Titel gewechselt in „The Iron and Steel Magazine".

Zu Seite 196:

Eine Bibliographie der Untersuchungen über die Metalllegierungen hat Sack: (Zeitschr. anorgan. Chem. 35, 249 [1903]) gegeben.

Zu S. 200:

Seit der Drucklegung erschien eine Arbeit von Puschin (Zeitschr. anorgan. Chem. 36, 201 [1903]), über Schmelzkurven der Amalgame von Sn, Zn, Bi. Es folgt hieraus, dafs die Schmelzkurve dieser Metalle sich bis nahe an den Schmelzpunkt des Quecksilbers ausdehnt. Die Lage des eutektischen Punktes fällt damit fast zusammen, die Kurven haben etwa die Gestalt wie die Kurve Fig. 105, S. 300, welche in meinem Laboratorium für das System Sn—Hg bestimmt wurde. Bei den Amalgamen von Pb und Cd wurden Mischkrystalle konstatiert; dieselben kommen in Heft III zur Sprache.

Zu S. 216:

Note 4. Statt § 5 lies: § 6.

Zu Seite 217:

Zeile 4 von unten. Statt § 4, VI lies: S. 382.

Zu Seite 222:

Zeile 20 von unten. Statt oben lies: unten.

Zu Seite 225:

Statt Zeile 20 bis 22 von oben lies: Wollen wir in § 5 besprechen (S. 328 ff.).

Zu Seite 226:

Zeile 10 von unten. Statt § 4, VI lies: § 5, IV (S. 368).

Zu Seite 228:

Zeile 5 von unten. Statt § 5 lies: § 6.

Zu S. 234:

Zeile 8 von oben. Statt § 5 lies: § 6.

Zu Seite 235:

Schmelzkurven von $PbCl_2$ mit KCl oder NaCl sind von Appelberg bestimmt worden: (Zeitschr. anorgan. Chem. **36**, 63 [1903]).

Zu Seite 242:

Zeile 2 von unten. Nach altbekannter metallurgischer Erfahrung sind die Metallsulfide nur sehr beschränkt in geschmolzenen Silikaten löslich und scheiden sich daraus als zweite flüssige Schicht ab. Siehe eine Übersicht bei Vogt (Die Silikatschmelzlösungen, S. 96 bis 101).

Zu Seite 246:

Zeile 4 von unten. Statt § 4, VI lies: § 5, V, VI.

Zu Seite 246:

Nachdem ich meine Bemerkungen über die Erstarrung geschmolzener Gesteine bereits geschrieben hatte, erschien eine neue bedeutungsvolle theoretische und experimentelle Untersuchung von Vogt (Die Silikatschmelzlösungen, Christiania 1903), welche ganz die von mir entwickelten Gesichtspunkte acceptiert und an der Hand derselben sowohl die Resultate einer umfangreichen Untersuchung über die Erstarrungsprodukte künstlicher Schmelzen als die Ergebnisse der neueren Untersuchungen über natürliche Mineralienbildung zu erklären versucht.

Ein grofser Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit den Mischkrystallen und kommt daher im dritten Heft zur Sprache.

Für die binären Silikatgemische, die bei der Erstarrung einen eutektischen Punkt geben, hat er an mehreren Reihen konstatiert, dafs die Krystallisationsfolge nur von der Konzentration abhängig ist; dafs dasjenige Mineral, welches in der Schmelze im Überschufs im Verhältnis zu dem eutektischen Gemenge vorhanden ist, zuerst krystallisiert; und dafs die Konzentration des Eutekti-

kums mit den Schmelzpunkten der beiden Komponenten zusammenhängt. Er hat durch die Bestimmung mehrerer Reihen der Schmelzpunkte von Gemengen konstatiert, dafs auch bei den Silikaten die Erniedrigung pro Mol.-Proz. sich etwa bewegt zwischen 2,5° und 5° (ebenso wie bei anderen Salzgemischen, S. 239). Bei gleich hohen Schmelzpunkten der beiden Mineralien liegt dann das Eutektikum etwa in der Mitte, bei zwei Mineralien mit weit voneinander entfernten Schmelzpunkten am nächsten dem Mineral mit dem niedrigen Schmelzpunkt.

Dies geht z. B. aus folgenden Befunden von Vogt hervor:

System		Schmelzpunkte der Komponenten	Gehalt des Eutektikums an A
A	B		Proz. Gewicht
Diopsid	Ca-Metasilikat .	1200 und 1220°	55
Melilith	Anorthit . . .	1050 „ 1200	65
Augit	Olivin	1200 „ 1400	70
Melilith	Olivin	1050 „ 1400	74
Orthoklas	Quarz	1155 „ 1750	74,25

Letzteres Gemisch stellt den Schriftgranit dar. Teall hatte bereits ausgesprochen, dafs derselbe wegen seiner Struktur mit einer eutektischen Mischung übereinstimme; Vogt zeigte nun durch eine Reihe Analysen, dafs das quantitative Verhältnis zwischen Feldspat und Quarz mit 1,5 bis 2 Proz. Genauigkeit konstant ist. Hiermit stimmt weiter noch, dafs bei Gemengen mit einem sehr hoch schmelzenden Mineral wie Spinell oder Korund das Eutektikum wohl mehr als 95 Proz. des leichter schmelzenden enthält, somit das andere bereits bei kleinem Gehalt doch zuerst auskrystallisiert.

Zu Seite 250:

Zeile 5 von unten. Statt § 5 lies: § 6.

Zu Seite 262:

Note 1. Statt 36 (1903) lies: 37 (1904).

Zu Seite 314:

Zeile 2 von oben. Hinzuzufügen: wie beim Eis.

AUTORENREGISTER.

A.

Abegg 172, 174, 315.
Alder Wright 196.
Allan 46, 51.
Ampola 254.
André 77, 95, 96.
Andrews 81.
Appelberg 456.
Arctowski 228, 229, 249, 250, 251, 254, 298.
Arnold 184.
Aronstein 249.
Arrhenius 78.
Aten 248.

B.

Baly 64.
Bancroft 64, 73, 103, 116.
Barendrecht 312.
Barus 410, 428.
Battelli 243, 246, 357, 408, 410.
Becke 246.
Beckmann 58, 78, 79, 226, 249, 251, 252, 442.
Behrens 184, 209, 211.
van Bemmelen 246.
Biltz 42, 223.
Blagden 257.
Bodländer 315.
Bogojawlensky 172—174.
Boudouard 240.
Boulouch 213.
Bourgeois 241.
Braun 397, 398, 408.
Brauns 243, 246, 357, 408, 410.
Brown 63—66, 93.
Brügelmann 232.
Bruner 176.
Bruni 442, 448.
Buchanan 69.
Büchner 383.
Buignet 39, 93, 294.
Bunsen 67, 242—245, 356—358, 407—409, 427.
Bussy 39, 93, 294.
Byl 194.
van Bylert 184, 248, 249.

C.

Cailletet 81, 370.
Cameron 58.
Carnelley 315, 322—324.
Carveth 58, 64—66, 233.
Caubet 48, 87, 97.
Centnerszwer 229, 366—370, 376—378, 383.
Chambers 313.
Charpy 169, 184, 209, 211, 401, 404.
le Chatelier 119, 140, 141, 184—187, 234, 240, 269—274, 285—287, 292, 396, 440.
St. Claire Deville 338.
Cohen 352.
Colardeau 370.
Colson 323.
de Coppet 179, 218, 219, 223, 267, 312, 437, 439.
Cossa 250.
Crompton 254, 278, 281, 282.
Cunaeus 20, 27, 29.
Cundall 52.
Curie 181.

D.

Dahms 220, 254, 257, 260, 261, 273, 278, 280, 291, 292, 415, 420.
van Dalfsen 41.
Daubrée 338.
Debray 54.
Dieterici 41, 46.
Ditmar 47.
Dolezalek 46.
Dölter 241, 245, 357, 358, 383.
Drucker 176.
Duhem 24, 26, 29, 31, 37, 45, 46, 81—83, 273.
Dupré 294.

E.

Ebersole 64, 66, 72, 73, 76.
Etard 216, 217, 223, 228, 229, 248, 250, 254, 257, 259, 260, 279, 280, 285, 299, 382, 439, 441.
Eversheim 117, 230.
Ewing 180.
van Eyk 184, 219, 233, 238, 433, 437.

F.

Favre 294, 401.
Fay 200.
Findlay 326, 328.
Fischer 266.
Forch 279, 297, 300.
Fouquet 240.
Franklin 227.
Friedel 52, 53, 57, 77, 96.

G.

Gahl 46.
Gardner 454.
Gauss 51.
Gautier 199, 200, 357.
Gay-Lussac 66, 179, 438.
Gerlach 41, 64, 68, 397, 401.
Gernez 172, 181, 441.
Gibbs 6, 8, 35, 56, 273, 413, 439.
Goldschmidt 51, 309.
Gouy 203.
Groschuff 352.
Guldberg 154, 161, 217, 398, 408, 424.
Guthrie 31, 39—41, 161, 197, 199, 216—219, 225, 232, 233, 243, 294, 356, 358, 400, 418, 423.

H.

Hagenbach 117, 230.
Hallock 167.
Hammerl 221.
Hannay und Hogarth 117, 370, 382, 384.
Hantzsch 51.
Hartman 19, 21, 70, 88, 99.
Haywood 64, 71.
Heintz 252.
Helff 213.
Henry 324.
Herschkowitsch 190, 193, 194, 207, 209.
van Heteren 300, 302.
Heycock und Neville 196, 198, 199, 200, 203.
Heyn 184.
Hissink 237, 238.
van 't Hoff 5, 267—270, 275, 308, 309, 370, 398, 414, 443, 447.
Hoitsema 212.
Holleman 263—265, 322, 324.
Holley 453, 454.
Hollmann 64, 261, 262.
Hulett 188, 394.

I. J.

Iddings 410.
Jackson 64.
Jaeger 194, 264, 281.
Jahn 311.
Jones 223, 312, 313.
Jüptner 283.
Just 67.

K.

Kahlbaum 95.
Kahlenberg 42, 223, 227.
Kapp 199, 209.
Keiser 266.
Khanikoff 32.
Knietsch 44, 75.
de Kock 351.
Kohnstamm 19, 21, 23, 26, 28, 29, 41, 64, 69.
Konowalow 14, 19, 25, 30, 31—36, 39, 40, 42, 44, 65, 70, 73, 74, 92, 95.
Koster 181.
Kraus 227.
Kremers 314, 401, 402.
Kuenen 36, 53, 70, 71, 81—83, 87, 88, 90—92, 96, 97, 102, 137, 347, 348.
Kuriloff 261.
Kurnakow 199, 200, 209.

L.

van Laar 191, 237, 238, 273, 274, 276, 292, 294, 299, 300, 302, 303, 308, 309, 398, 408, 421, 424, 425, 453.
Lagorio 243, 244, 410.
Laszcynski 228.
Laurie 189.
Lecoq de Boisbaudran 402—404.
van der Lee 39.
Legrand 68, 347.
Lehfeldt 1, 21, 24, 37, 92.
Levol 210.
Levy 240.
Lincoln 116.
Lindeck 194.
Linebarger 22, 31, 41, 229, 281, 400.
List 263.
Lobry de Bruyn 77, 227, 321.
Locke 315.
Loewel 438, 447.
Loewinson Lessing 242—244, 357, 410.
Lorenz 232.

Louguinine 32, 207.
Ludwig 242.
Lunge 75.
Luther 25.

M.

van Maarsseveen 309.
Maey 195, 209.
Marckwald 267.
Margules 24—26, 32, 37, 45.
Marignac 57, 75.
Martens 184.
Martinetti 253, 294.
Matthiessen 186, 187, 195, 196, 240.
Mazzoto 203, 295, 302.
Mendelejeff 401.
Meunier 240.
Meyer 443, 444.
Meyerhoffer 246, 342, 439, 447.
Michaël 263.
Miolati 254, 257.
Moissan 213, 342.
Möller 407.
Moore 172, 174.
Morozewicz 245.
Müller 436, 439.
Murray 312.

N.

Nernst 5, 52, 54, 78, 79, 93, 172, 174, 190, 191.
Nicol 439.
Noyes 65, 71, 176, 308, 309, 315.

O.

Offer 219, 221.
Ogg 190.
Orndorff 58.
Osmond 164, 184, 185, 209, 211.
Ostwald 5, 25, 31, 48, 52, 179—181, 315, 439, 444.
Ötling 409.
Oudemans 401.

P.

Palazzo 253, 294.
Paterno 253, 254, 258, 260.
Pawlewski 255.
Pelouze 66.
Perman 453.
Person 236, 302.
Petterson 405.
Pettitt 71—73.
Pfaundler 219.
Pickardt 172.
Pickering 219, 220, 224, 254, 257, 260, 297, 299, 400, 446, 448.
Planck 88, 273.
Plücker 15, 19.
Pomeranz 267.
Ponsot 218.
Poulenc 232.
Puschin 300, 455.

Q.

Quint 37, 38, 70, 71, 90, 102.

R.

Rabe 314, 439.
Ramsay 326.
Raoult 9, 10, 27, 31, 40, 174, 255, 267, 272.
Rayleigh 64.
Regnault 19, 46.
Reinders 191, 195, 226.
Remsen 262, 263.
Retgers 233, 247, 252.
Richards 181.
Riche 195.
Roberts-Austen 184, 196, 199, 200, 203, 204, 209, 211, 212, 283.
Robertson 283.
Roloff 254—257, 422, 424, 425.
Roozeboom (Bakhuis) 46, 55, 66, 75, 103, 129, 130, 217, 221, 269, 270, 350, 384, 412—415, 418, 421, 439, 447, 453.
Roscoe 36, 45—47, 57, 74—77, 94, 95.
Rossi 314, 325.
Roth 282, 284, 311.
Rudberg 161, 197, 199.
Rudolphi 308.
Rüdorff 218, 219, 221—223, 312.
Ruff 234, 239, 240, 285, 454.
Ryland 64, 72, 77, 92.

S.

Sack 455.
Salkowski 254.
Sauveur 184.
Schaffgotsch 169, 232.
Schär 255.
Schenk 181, 436, 447.
Schick 180.
Schiff 401—404.
Schoch 180.
Schönfeld 66.
Schott 231.
Schreinemakers 21, 32, 39, 41.
Schröder 254, 257, 260, 271—273, 277, 279—281, 285.
Schukarew 207.
Schwarz 436, 439.
Sebaldt 51.
Seger 240.
Setschenow 32.
Shepherd 193, 209.

Sims 47.
Smits 41, 42, 58, 68, 78, 262, 350, 352, 353, 363, 372, 373, 376, 377, 379, 381, 383, 384, 388, 390—393.
Sorby 184, 408, 410.
Soret 46, 242.
Speyers 254, 281, 297.
Spring 167, 295.
Ssobolewa 182.
Stackelberg 398, 408.
Stead 184.
Stoffel 209.
Stork 181.
Stortenbeker 130, 446, 449.
Sydney Young 23, 59, 63, 64, 66, 71, 73.

T.

Tammann 91, 423, 430, 442.
Tayler 207.
Taylor 20, 32.
Teall 243, 457.
Thayer 71, 75, 77, 92, 95.
Thomsen 307.
Thomson 321, 408.
Thorpe 36.
Tilden und Shenstone 215.
Timofejeff 227.
Tolloczko 176, 227.
Traube 338.

U.

Ussow 434, 438.

V.

Vagt 51.
Valson 401.
Verschaffelt 88.
Vignon 253.
Villard 99, 100.
Viola 182.
de Visser 253.
Vogt 245, 427, 428, 432, 456, 457.

W.

van der Waals 1, 5, 6—9, 11, 23—26, 29—31, 38, 40, 43, 48, 50, 56, 73, 78, 81, 82, 90, 91, 96, 100, 269, 270, 273, 292, 293, 307, 325, 326, 373, 384, 385, 387, 388, 391, 393.
Walden 227, 229, 230, 383.
Walker 322, 324.
Watts 47.
Weber 181, 189.
Wegscheider 53.
Weld 199.
Werner 227.
Whitney 176.
Wiedemann 169.
Wiesengrund 199.
Wildemann 173, 174, 176.
Willows 189.
Winkelmann 36, 294.
Wood 322, 324.
Wonkoloff 32.
Wulff 182.
Wüllner 30, 398.

Y.

Young 64, 326.

Z.

Zawidzki 19—21, 28—30, 37, 43—45, 48, 93, 95, 434, 437.
Zirkel 241, 244.

REGISTER DER BINÄREN SYSTEME.

A.

Aceton-Antrachinon 377.
— -Äther 27, 64.
— -Äthylalkohol 64.
— -Benzol 64.
— -Chloroform 43, 44, 75, 77.
— -Kampher 71.
— -Kohlensäure 342.
— -Methylalkohol 71.
— -Naphtalin 116.
— -Oxybenzoesäure 322.
— -Phenol 41.
— -Schwefelkohlenstoff 37.
— -Tetrachlorkohlenstoff 71.
— -Wasser 32, 64.
Acetaldehyd-Paraldehyd 64, 261.
Acetylen-Äthan 36, 90.
— -Kohlensäure 88.
Acetylendijodide 264.
Alaun-Wasser 408.
Alkalichloride-Wasser 42, 68.
Alkalisalze-Wasser 284, 313.
Alkohole-Dibrombenzol 260.
Allozimmtsäure-Hydrozimmtsäure 263.
Aluminium-Blei 196.
— -Cadmium 196.
— -Wismut 196.
— -Zink 199, 203, 207, 209.
Ameisensäure-Anilin 454.
— -Chinolin 454.
— -Dimethylanilin 454.
— -Picolin 454.
— -Pyridin 77, 95.
— -Triäthylamin 454.
— -Trimethylamin 77, 95.
— -Wasser 44, 77, 95.
Amidoessigsäure-Wasser 284.
Aminen-Wasser 51.
Ammonia-Ammoniumbromid 413.
— -Anthrachinon 383.
— -Cyanwasserstoff 53.
— -Kohlensäure 53.
Ammonia-Schwefelwasserstoff 53.
— -Wasser 47, 51, 66, 67, 453.
Ammoniumbromid-Wasser 220, 403.
Ammoniumchlorid-Wasser 220, 402 — 404, 408.
Ammoniumhydrosulfat-Wasser 217.
Ammoniumjodid-Wasser 220.
Ammoniumnitrat-Silbernitrat 233, 434, 437, 438, 440.
— -Wasser 217, 220, 252, 402, 403, 435, 436, 439.
Ammoniumsulfat-Wasser 220.
Amylalkohol-Amylbromid 454.
— -Amyljodid 454.
Amylbromid-Isobutylalkohol 454.
— -Propylalkohol 454.
Amylen-Äthylalkohol 31.
— -Bromwasserstoff 53.
Amyljodid-Isobutylalkohol 454.
— -Propylalkohol 454.
Anorthit-Melilith 457.
Anthracen-Äther 377.
— -Schwefeldioxyd 377.
Anthrachinon-Äthylacetat 377.
— -Schwefeldioxyd 366, 376.
Antimon-Blei 199, 209, 283.
— -Zink 196.
Antimonjodid-Methylenjodid 252.
Antimonpentafluorid-Antimontrifluorid 454.
Arsenbromid-Arsenjodid 233, 247.
— -Quecksilberjodid 247.
— -Zinnjodid 233, 247.
Arsenjodid-Methylenjodid 252.
Äthan-Chlorwasserstoff 37, 71, 90, 91, 102.
— -Stickstoffoxydul 36, 70, 71, 90, 91.
— -Kohlensäure 36, 90, 91, 137, 348.
Äther-Alizarin 383.
— -Anilin 31.
— -Anthrachinon 376, 379—381, 390, 391.
— -Äthylalkohol 30, 64.
— -Äthylbenzoat 31.

Äther-Benzol 64.
— -Borneol 377.
— -Chlorwasserstoff 71.
— -Chloroform 41, 43.
— -Essigsäure 258.
— -Jod 251, 298.
— -Kampher 116.
— -Kohlensäure 341.
— -Methylalkohol 64.
— -Methylsalicylat 31.
— -Naphtalin 116, 297.
— -Nitrobenzol 31.
— -Oxybenzoesäure 322, 377.
— -Schwefel 298, 444.
— -Schwefelkohlenstoff 39.
— -Terpentin 31.
Äthylacetat-Äthyljodid 37.
— -Äthylpropionat 23, 64.
— -Tetrachlorkohlenstoff 37.
Äthylalkohol-Ammoniumnitrat 353.
— -Benzol 37, 71, 92.
— -Calciumchlorid 298, 384.
— -Calciumnitrat 298.
— -Chloroform 71.
— -Cobaltchlorid 340, 341.
— -Dinitroanisol 322.
— -Essigsäure 312.
— -Jod 298.
— -Kampher 116.
— -Kohlensäure 340, 341.
— -Magnesiumnitrat 298.
— -Methylalkohol 64.
— -Naphtalin 116, 297.
— -Nitrobenzoesäure 322.
— -Salze 117.
— -Schwefel 298.
— -Schwefelkohlenstoff 39, 93.
— -Tetrachlorkohlenstoff 71.
— -Toluol 37.
— -Wasser 30, 64, 65, 71, 312.
Äthylammoniumchlorid-Wasser 403.
Äthylbenzol-Toluol 23, 64.
Äthylenbromid-Benzol 260.
— -Diphenylamin 280.
— -Essigsäure 258.
— -Menthol 261.
— -Naphtalin 258, 280.
— -Phenol 260.
— -Propylenbromid 21.
— -Schwefel 248, 249.
Äthylenchlorid-Benzol 21,
Augit-Olivin 457.

B.

Bariumbromid-Bariumfluorid 239.
Bariumcarbonat-Bariumchlorid 231.
— -Bariumnitrat 231.
Bariumcarbonat-Natriumcarbonat 231.
Bariumchlorid-Bariumfluorid 239.
— -Bariumoxyd 231.
— -Bariumsulfat 231.
— -Bleichlorid 235, 238.
— -Cadmiumchlorid 235, 238.
— -Calciumchlorid 235, 238.
— -Natriumchlorid 234, 286, 440.
Bariumfluorid-Bariumjodid 240.
Bariumnitrat-Calciumnitrat 233.
— -Bariumoxyd 231.
— -Wasser 216, 220, 382.
Benzamid-Kohlensäure 383.
Benzol-Benzophenon 396.
— -Chlorbenzol 22.
— -Chloroform 41, 64.
— -Dibrombenzol 280.
— -Diphenylamin 280.
— -Essigsäure 30, 52, 79, 93, 258.
— -Hexan 64.
— -Jod 251, 298.
— -Menthol 261.
— -Methylalkohol 71, 92, 258.
— -Methylamin 260.
— -Naphtalin 258, 279, 297.
— -β-Naphtol 261.
— -Nitrobenzol 258.
— -Oxybenzoesäure 322.
— -Phenol 258, 260.
— -Pyridin 260.
— -Schwefel 298, 444.
— -Schwefelkohlenstoff 63, 64, 258.
— -Tetrachlorkohlenstoff 29, 64.
— -Toluol 29, 64.
— -p-Xylol 258.
Blei-Cadmium 188, 193, 199, 202, 209, 283, 455.
— -Kupfer 196, 203, 204.
— -Quecksilber 194, 200, 295.
— -Silber 199, 203, 209, 211, 283, 303.
— -Wismut 188, 193, 199, 202, 209, 283, 295, 296.
— -Zink 196.
— -Zinn 188, 189, 193, 197, 199, 203, 207, 209, 211, 295, 296.
Bleichlorid-Bleisulfat 231.
— Kaliumchlorid 456.
— -Natriumchlorid 231, 456.
— -Zinkchlorid 232.
Bleinitrat-Kaliumnitrat 232, 233.
— -Natriumnitrat 233.
— -Wasser 220.
Bleioxyd-Sauerstoff 356.
Brom-Chlor 53, 212.
— -Jod 212, 453.
— -Schwefel 53.
— -Schwefelkohlenstoff 250, 251, 282.
— -Selen 53.

Brom-Stickoxyd 53, 54.
— -Wasser 51, 412.
Brombenzol-Chlorbenzol 23.
— -Dibrombenzol 280.
Bromkampher-Naphtalin 258.
— -Stearin 294.
Bromwasserstoff - Phosphorwasserstoff 53.
— -Wasser 46, 75, 77, 95, 413.
Buttersäure-Wasser 36, 39, 70, 92.

C.

Cadmiumbromid-Wasser 382.
Cadmiumchlorid-Zinkchlorid 232.
Cadmiumjodid-Wasser 216.
Cadmium-Natrium 198.
— -Quecksilber 194.
— -Thallium 199, 202, 209, 283.
— -Wismut 193, 199, 209, 283.
— -Zink 188, 193, 199, 202, 203, 209.
— -Zinn 188, 199, 203, 207, 209.
Calciumbromid-Calciumfluorid 239.
Calciumcarbonat-Calciumchlorid 231.
— -Calciumnitrat 231.
— -Kohlensäure 383.
— -Natriumcarbonat 231.
Calciumchlorid-Calciumfluorid 231, 239, 240.
— -Calciumsulfat 231.
— -Calciumphosphat 231.
— -Strontiumchlorid 231.
— -Wasser 298, 313, 447.
Calciumfluorid-Calciumjodid 239, 240.
Calciummetasilikat-Diopsid 457.
Calciumnitrat-Calciumsulfat 231.
— -Kaliumnitrat 233.
— -Kalk 231.
— -Wasser 298.
Calciumsulfat-Lithiumsulfat 234, 286.
Chlor-Jod 53, 446, 447, 449.
— -Kohlensäure 341.
— -Phosphortrichlorid 53.
— -Schwefel 53, 453.
— -Selen 53.
— -Stickoxyd 53.
— -Wasser 66, 412.
— -Wasserstoff 213.
Chloralhydrat-Kampher 255.
— -Wasser 282, 311.
Chlorbenzol-Brombenzol 64.
— -Naphtalin 258, 279.
— -Tetrachlorkohlenstoff 29.
— -Toluol 22.
Chloroform-Äthylalkohol 71.
— -Jod 251, 298.
— -Kohlensäure 32.
— -Methylacetat 77.
Chloroform-Methylalkohol 71.
— -Naphtalin 258, 279, 297.
— -Nitrobenzoesäure 322.
— -Schwefel 298, 444.
— -Schwefelkohlenstoff 39.
— -Tetrachlorkohlenstoff 64.
— -Toluol 41.
— -Triphenylmethan 280.
Chlorwasserstoff-Methyläther 52, 53.
— -Phosphin 53, 57, 77, 96.
— -Wasser 46, 51, 75, 77, 95.

D.

Dibrombenzol-Schwefelkohlenstoff 280.
Dichloressigsäure-Wasser 220.
Dinitroanisol-Äthylalkohol 322.
— -Methylalkohol 322.
— -Schwefelkohlenstoff 322.
Diphenylamin-Naphtalin 422, 424, 425.
— -Nitronaphtalin 294.
— -Paraffin 294.
— -Schwefelkohlenstoff 254.
Diphenylmethan-Naphtalin 258.

E.

Eisenchlorid-Wasser 220.
Essigsäure-Anilin 454.
— -Chinolin 454.
— -Dimethylanilin 454.
— -Essigsäureanhydrid 258.
— -Methylalkohol 258.
— -Nitrobenzol 258.
— -Picolin 454.
— -Pyridin 44, 77, 95.
— -Toluol 37.
— -Triäthylamin 454.
— -Trimethylamin 77, 96.
— -Wasser 30, 215, 219, 220, 284, 285, 401.

F.

Ferrosulfat-Wasser 402.
Fettsäuren 253.
Fluor-Wasserstoff 213.
Fluorwasserstoff-Wasser 77, 95.

G.

Glukose-Wasser 282, 311.
Glycerin-Wasser 41, 64.
Glykokoll-Wasser 313.
Gold-Natrium 198.
— -Silber 210.
d-l-Gulonsäurelacton 266.

H.

Harnstoff-Kohlensäure 383.
Hexan-Naphtalin 258.
— -Octan 23, 64.
Hydrazin-Wasser 77.
Hydrochinon-Schwefeldioxyd 377.
Hydroxylaminchlorwasserstoff - Wasser 403.
Hydrozimmtsäure-Phenylessigsäure 254.

I. J.

Isopropylwasserstoff-Wasser 36.
Jod-Kohlensäure 117, 370.
— -Luft 117.
— -Schwefelkohlenstoff 250—252, 281, 298.
— -Tetrachlorkohlenstoff 298.
Jodwasserstoff-Wasser 77, 95.

K.

Kaliumbichromat-Wasser 215, 218, 220, 285.
Kaliumbisulfat-Wasser 217.
Kaliumbromid-Kaliumfluorid 239.
— -Wasser 216, 220, 382.
Kaliumchlorat-Wasser 42, 215, 219, 220, 285.
Kaliumchlorid-Kaliumfluorid 239.
— -Kaliumjodid 234, 238.
— -Kaliumsulfat 239.
— -Lithiumchlorid 240.
— -Natriumchlorid 234, 238.
— -Wasser 216, 220, 382.
Kaliumchromat-Kaliumnitrat 238.
— -Wasser 220.
Kaliumfluorid-Kaliumjodid 239.
Kaliumformiat-Wasser 352.
Kaliumjodid-Kaliumsulfat 239.
— -Schwefeldioxyd 229, 383.
— -Wasser 216, 220, 382.
Kaliumnitrat-Kaliumsulfat 233.
— -Lithiumnitrat 233, 237, 238.
— -Natriumnitrat 232, 233, 236—238.
— -Silbernitrat 233, 434, 438, 440.
— -Strontiumnitrat 233.
— -Thalliumnitrat 238.
— -Wasser 215, 216, 219, 220, 285, 351.
Kaliumperchlorat-Wasser 309.
Kaliumpermanganat-Wasser 218.
Kaliumsulfat-Wasser 219, 220, 408.
Kampher-Methylsalicylat 343.
— -Naphtalin 396.
Kohlenoxyd-Wasser 67.
Kohlensäure-Chloroform 32.
— -Methylchlorid 21, 81, 87.
— -Schwefeldioxyd 87, 97.
Kohlensäure-Schwefelkohlenstoff 32.
— -Wasser 32, 51, 67.
— -Wasserstoff 88.
Kupfer-Blei 196, 203, 204.
— -Sauerstoff 54, 355.
— -Silber 188, 190, 199, 209.
— -Wismut 196, 200, 203, 204.
Kupferchlorid-Zinkchlorid 232.

L.

Lithiumcarbonat-Lithiumsulfat 234, 286.
Lithiumnitrat-Natriumnitrat 233, 236, 238.
Lithiumsulfat-Natriumsulfat 234, 286.

M.

Magnesiumchlorid-Wasser 402, 447.
Magnesiumnitrat-Wasser 298.
Magnesiumsulfat-Wasser 402, 438, 447.
Melilith-Olivin 457.
Menthol-Nitrobenzol 261.
Metallsulfide-Silikate 457.
Methylal-Schwefelkohlenstoff 37.
Methylalkohol-Naphtalin 297.
— -Tetrachlorkohlenstoff 71.
— -Wasser 32.
Methylchlorid-Schwefeldioxyd 48, 97.
Methylenjodid-Jod 252.
— -Lösungsmittel 442.
— -Phosphor 252.
— -Quecksilberjodid 252.
— -Schwefel 252.
— -Zinnjodid 252.
Monochloressigsäure-Naphtalin 448.
— -Wasser 446, 448.

N.

Naphtalin-Naphtylamin 258, 294.
— -Nitronaphtalin 258.
— -Paraffin 294.
— -Phenanthren 258.
— -Propylalkohol 297.
— -Schwefel 248, 249.
— -Schwefeldioxyd 376.
— -Schwefelkohlenstoff 254, 258, 279, 297, 300.
— -Tetrachlorkohlenstoff 258, 279.
— -Toluol 297.
Natrium-Thallium 198.
Natriumacetat-Wasser 402.
Natriumbromid-Natriumfluorid 235.
— -Natriumsulfat 239.
— -Wasser 216, 382.
Natriumcarbonat-Natriumchlorid 234, 286.
— -Strontiumcarbonat 231.

Natriumcarbonat-Wasser 222, 402, 438, 447.
Natriumchlorat-Wasser 351.
Natriumchlorid-Natriumfluorid 235.
— -Natriumpyrophosphat 234, 286.
— -Natriumsulfat 239.
— -Silberchlorid 231.
— -Wasser 219, 220, 382, 408.
Natriumfluorid-Natriumjodid 235.
Natriumjodid-Schwefeldioxyd 383.
— -Wasser 382.
Natriumnitrat-Silbernitrat 237.
— -Thalliumnitrat 233, 236—238, 432, 433.
— -Wasser 215, 220, 285, 351.
Natriumsulfat-Wasser 222, 382, 438.
Natriumsulfid-Wasser 402.
Natriumthiosulfat-Wasser 402, 403.
Nitrate-Wasser 42, 68, 384, 439.
Nitroacettoluid-Oxalsäuredimethylester 448.
Nitrobenzaldehyd-Lösungsmittel 448.
m - Nitrobenzoesäure - o - Nitrobenzoesäure 265.
Nitrobenzoesäure-Wasser 309, 322.
Nitrobenzol-Phenol 260.
— -Tetrachlorkohlenstoff 31.

O.

Orthoklas-Quarz 457.
Oxybenzoesäure-Wasser 322, 327.

P.

Phenol-Toluidin 395, 396.
— -Xylol 260.
— -Wasser 39.
Phosphor-Schwefel 213, 214.
Propionsäure-Pyridin 77, 95.
— -Wasser 30.
Propylalkohol-Wasser 48.
Pyridin-Wasser 48.

Q.

Quecksilber-Silber 190, 194.
— -Wismut 200, 455.
— -Zink 194, 196, 200, 455.
— -Zinn 194, 200, 295, 300—302, 455.
Quecksilberchlorid-Alkohole 228, 285, 440.
— -Essigsäure 228, 285, 440, 441.
— -Estern 228, 285, 440.
— -Schwefelkohlenstoff 229.
— -Wasser 42, 216, 220, 228, 298, 440.
Quecksilberbromid-Schwefelkohlenstoff 229.
Quecksilberbromid-Wasser 217.
Quecksilberjodid-Schwefelkohlenstoff 229, 441.

R.

Rubidiumjodid-Schwefeldioxyd 383.

S.

Salpetersäure-Wasser 77, 95.
Salze-Äthylalkohol 227, 382.
— -Methylalkohol 227.
— -Organische Lösungsmittel 227, 228.
— -Wasser 41, 67, 312, 342, 346, 347, 349, 350, 353, 367, 382, 401, 417, 418, 425.
Salzsäure-Wasser 46.
Sauerstoff-Silber 355.
— -Stickstoff 67.
— -Wasser 67.
— -Wasserstoff 213.
Schwefel-Chlorschwefel 248, 249, 250, 440.
— -Schwefelkohlenstoff 248—250, 298, 351.
— -Selen 212.
— -Tetrachlorkohlenstoff 298.
Schwefeldioxyd-Wasser 47, 66, 67, 412.
Schwefelkohlenstoff - Tetrachlorkohlenstoff 64, 66.
— -Triphenylmethan 254, 280.
— -Zinntetrajodid 250.
Schwefelsäure-Wasser 42, 46, 401.
Schwefeltrioxyd-Wasser 44, 57, 75, 77.
Schwefelwasserstoff-Wasser 66.
Silber-Zinn 199, 203, 209, 283, 303.
Silberacetat-Wasser 309.
Silberchlorid-Silbernitrat 231.
— -Zinkchlorid 232.
Silberisobutyrat-Wasser 309.
Silberjodid-Silbernitrat 233.
Silbernitrat-Thalliumnitrat 233, 437.
— -Wasser 215, 220, 285, 351, 352, 364, 402.
Silberpropionat-Wasser 309.
Silikate 241—246, 409, 410, 427—432.
— -Wasser 217, 356, 357, 358, 382.
Stickstoff-Wasser 67.
— -Wasserstoff 213.
Strontiumnitrat-Strontiumoxyd 231.
— -Wasser 220.
Sulfate-Wasser 42.
Sulfobenzoesäurechloride 262.

T.

Tetrachlorkohlenstoff-Toluol 21.
Thallium-Zink 196.

Thallium-Zinn 199, 203, 209.
Thalliumnitrat-Wasser 351.
Tribromtoluole 265.
Trimethylcarbinol-Xylol 260.

U.

Überchlorsäure-Wasser 77.

V.

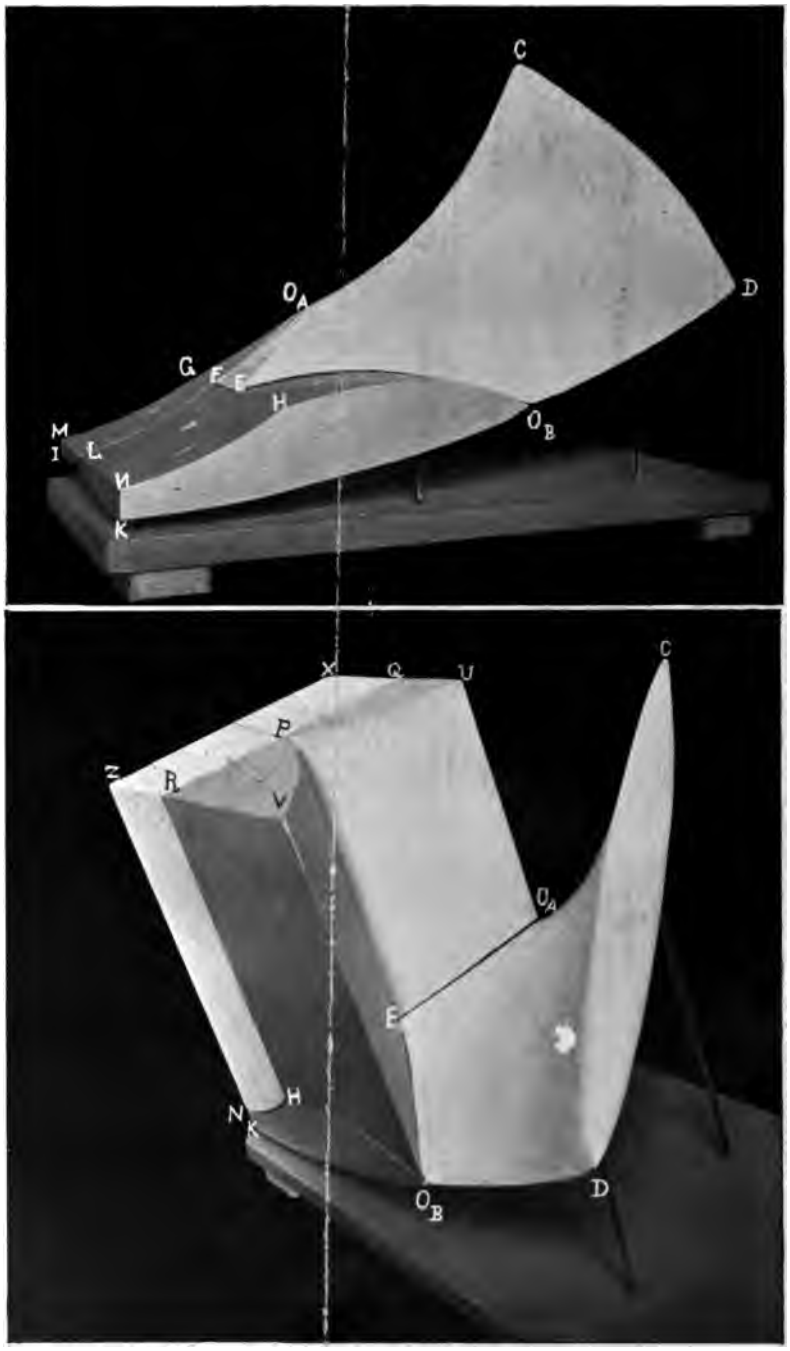
d-l-Valeriansaures Silber 267.

W.

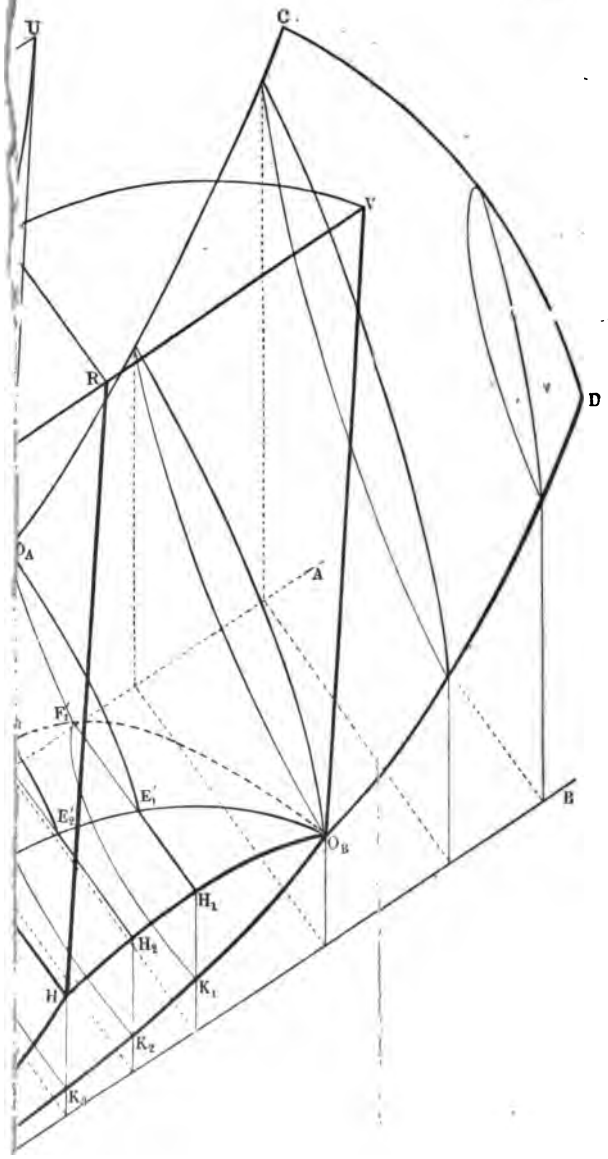
Wasser-Wasserstoff 67.
— -Weinsäure 402.
Wismut-Zink 193, 196.
— -Zinn 188, 189, 193, 197, 199, 203, 209, 295, 296.

Z.

Zink-Zinn 188, 193, 197, 199, 203, 207, 209, 295, 296.


C
D
O_A
G
F
E
H
O_B
M
I
L
N
K
X
Q
U
P
Z
R
V
E
H
N
K
O_B
D

Tafel I.



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.